

Série A, N° 389

N° d'ordre : 413

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M. ROBERT KREBS

INGÉNIEUR DIPLOMÉ

DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MULHOUSE

1^{re} Thèse :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉTHERS THIOCARBAMIQUES
TRANSFORMATION DES ÉTHERS THIOLCARBAMIQUES
EN HALOGÉNURES D'ACIDES ALCOYLSULFONIQUES

2^{me} Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le

devant la Commission d'examen

19 JUIL. 1939

MM. G. DUPONT

Président

H. GAULT

G. RIBAUD

} Examinateurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M. ROBERT KREBS

INGÉNIEUR DIPLOMÉ

DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MULHOUSE

1^{re} Thèse :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉTHERS THIOCARBAMIQUES
TRANSFORMATION DES ÉTHERS THIOCARBAMIQUES
EN HALOGÉNURES D'ACIDES ALCOYLSULFONIQUES

2^{me} Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. G. DUPONT

Président

H. GAULT

G. RIBAUD

} Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires	H. LEBESGUE.	BLAISE.	G. BERTRAND.
	Emile PICARD.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	LÉON BRILLOUIN.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	GUILLET.	MARCHIS.	LÉON BERTRAND.
	PÉCHARD.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	FREUNDLER.	PORTIER.	DUBOSQ.
	AUGER.	MOLLIARD.	BOHN.
		LAPICQUE.	RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY.... T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	H. BÉCHIN..... T	Mécanique physique et expérimentale.
Emile BOREL T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN..... T	Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. CARTAN T	Géométrie supérieure.	De BROGLIE T	Théories physiques.
A. COTTON..... T	Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
J. DRACH..... T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	Chimie générale.
Charles PÉREZ... T	Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.... T	Analyse et Mesures chimiques.	PRENANT..... T	Anatomie et Histologie comparées.
Paul MONTEL.... T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM. T	Botanique.	COMBES..... T	Physiologie végétale.
G. JULIA T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER..... T	Mathématiques génér.
G. MAUGUIN T	Minéralogie.	PÈRES.....	Mécanique théorique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY. T	Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD..... T	Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER..... T	Physiologie générale.
A. DENJOY..... T	Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique aéronautique.
L. LUTAUD T	Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH .. T	Physique.	G. RIBAUD T	Hautes températures.
G. BRUHAT..... T	Physique théorique et physique céleste.	CHAZY..... T	Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS T	Enseignement de Physique.	H. GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE ... T	Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR..... T	Physique (P. C. B.).	DUPONT..... T	Théories chimiques.
L. DUNOYER....	Optique appliquée.	LANQUINE..... T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND T	Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques génér.
M. JAVILLIER... T	Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et Géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY... T	Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.)
F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT... T	Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB..... T	Géologie.	G. DARMOIS....	Calcul des probabilités et Physique Mathématique.
P. PASCAL..... T	Chimie générale.	CHATTON..... T	Biologie maritime.
M. FRÉCHET.... T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON... T	Astronomie.	Jacques BOURCART	Géographie physique et Géologie dynamique.
M ^{me} RAMONT-LUCAS T	Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
		PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.)
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P.C.B.)
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A mes chers parents



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Le présent travail a été exécuté pendant les années 1936 à 1938 au laboratoire de Monsieur le professeur M. Battegay, Directeur de l'Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse.

Je remercie à cette place Monsieur Battegay de la bienveillante attention et des conseils éclairés avec lesquels il m'a guidé durant mon travail.

Je remercie également Monsieur Battegay, ainsi que les autres professeurs de l'Ecole, du profit que j'ai pu tirer de leur enseignement.

*Je tiens à remercier ici les Etablissements Kuhlmann
et particulièrement leurs Directeurs, Messieurs Joseph et
Louis Frossard, dont le soutien matériel m'a aidé à
réaliser ce travail.*

Contribution à l'étude des éthers thiocarbamiques

Transformation des éthers thiolcarbamiques en halogénures d'acides alcoylsulfoniques

INTRODUCTION

Les éthers thiocarbamiques comprennent deux familles de produits bien définis qui, dans la série aliphatique, comportent les alcoyle-O-thiouréthanes



ou éthers thionecarbamiques, appelés couramment xanthogèneamides, et d'autre part, les alcoyle-S-thiouréthanes



ou éthers thiolcarbamiques.

Ces deux éthers sont obtenus dans une seule et même réaction décrite par Blankenhorn (1), où l'acide chlorhydrique concentré est engagé en excès et à chaud sur une solution de rhodanate de potassium dans l'alcool.

M. Hégazi (2), dans une récente étude, reprend l'examen de cette réaction, qu'il modifie par la mise en œuvre d'acide sulfocyanique préalablement libéré, et qu'il fait intervenir en présence d'acide minéral sur différents alcools. Il obtient, il est vrai, dans ces conditions, presque exclusivement les éthers thiolcarbamiques.

Que l'on opère d'après l'un ou l'autre de ces deux auteurs, nos propres recherches, décrites dans le premier chapitre de la première partie du présent travail, établissent (3) que la réaction précitée donne tout d'abord naissance aux éthers thionecarbamiques



qui, sous l'influence de l'acide présent, se transposent ensuite en éthers thiolcarbamiques isomères :



L'étude du mécanisme de cette réaction a permis de mettre au point des modes opératoires conduisant à volonté soit à l'un, soit à l'autre des deux éthers thiocarbamiques.

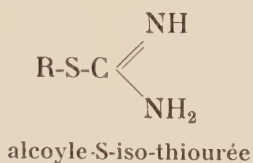
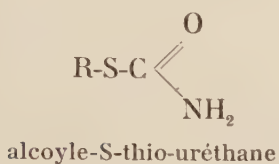
A l'appui de ces résultats, nous avons cru utile de préparer par ailleurs les éthers thionecarbamiques par le procédé de MM. Battegay et Hégazi (4), qui font réagir le chlorure de thiourée, ou chlorure de thiocarbamyle Cl-CS-NH_2 sur les alcools. Les essais que nous avons entrepris à cet égard font l'objet d'un second chapitre, et confirment les résultats obtenus par ces derniers auteurs. Toutefois, au point de vue théorique, le fait que l'acide sulfocyanique fournit, comme nous le disons plus haut, avec les alcools directement les mêmes éthers thionecarbamiques n'exclut pas, à notre avis, la possibilité que le chlorure de thiourée, lorsqu'il agit sur les alcools, intervienne, non pas tel quel, mais sous forme dissociée en acide sulfocyanique et acide chlorhydrique.

La deuxième partie du présent travail, qui comporte trois chapitres, est consacrée à l'étude des propriétés des deux espèces d'éthers thiocarbamiques, et plus particulièrement des éthers thiolcarbamiques (5).

Le premier chapitre traite notamment de l'action désagrégeante qu'exercent sur les alcoyle-S-thiouréthanes l'eau, les acides et les alcalis. La facilité avec laquelle ces derniers créent déjà à froid des mercaptides, permet de déceler et de différencier, au moyen de plombite de sodium, les éthers

thiolcarbamiques et les éthers thionecarbamiques. Alors que les premiers donnent immédiatement, à froid, un précipité jaune, leurs isomères ne réagissent que lentement à chaud, et donnent un précipité de sulfure de plomb.

Les propriétés des éthers thiolcarbamiques se rapprochent d'autre part de celles des alcoyle-S-isothiourées (6), de structure semblable:



Cette similitude apparaît notamment, comme nous le montrons au second chapitre, dans l'action des halogènes en milieu aqueux. Il se forme, comme dans le cas des sels d'alcoyle-S-isothiourées (7), avec une facilité extrême et avec d'excellents rendements, les halogénures d'acides alcoylsulfoniques correspondants.

Par ailleurs, lorsqu'on essaie d'étendre la réaction avec l'acide sulfocyanique aux alcools polyvalents, tels que, par exemple, le glycol, il n'y a qu'une seule fonction alcool qui semble entrer en réaction. Nos propres essais, décrits dans le troisième et dernier chapitre, confirment à cet égard les résultats déjà enregistrés par M. Hégazi (8). Afin de pouvoir néanmoins accéder à des alcoyle-disulfohalogénures, par l'action des halogènes en milieu aqueux, nous avons préparé l'éthylène-SS'-bisthiouréthane d'après Wheeler et Barnes (9). Cette bisthiouréthane, soumise à l'action du chlore ou du brome en présence d'eau, conduit avec une grande facilité aux dihalogénures de l'acide éthylène-disulfonique.

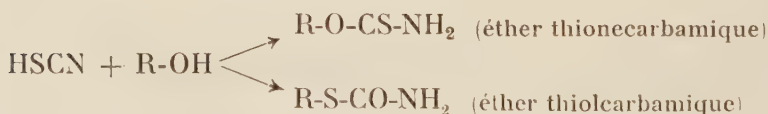
PREMIÈRE PARTIE

Les éthers thiocarbamiques

CHAPITRE PREMIER

L'acide sulfocyanique — Son action sur les alcools en présence de catalyseurs

L'obtention des éthers thiocarbamiques par l'action de l'acide sulfocyanique sur les alcools a été signalée par Blankenhorn (1). Cet auteur, en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré en excès à une solution chaude de rhodanate de potassium dans un alcool aboutit à un mélange, en proportions variables, des deux éthers thiocarbamiques :



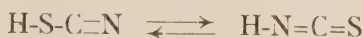
Ces essais ont été repris récemment par M. Hégazi (2), qui engage l'acide sulfocyanique préalablement libéré sur un alcool anhydre, en présence d'un catalyseur constitué généralement par un acide minéral, et cela dans l'espoir de favoriser la formation de rhodanate d'alcoyle. En réalité, la réaction comporte une addition d'alcool sur la molécule d'acide sulfocyanique, avec formation d'éther thiolcarbamique en quantités prépondérantes, à côté de faibles proportions d'éther thionecarbamique et de traces de rhodanate d'alcoyle.

Il paraît de prime abord singulier que l'acide sulfocyanique ne donne pas avec les alcools, en présence des catalyseurs habituels, une réaction d'estérification conduisant aux rhodanates d'alcoyle correspondants.

En fait, l'acide sulfocyanique se distingue de la généralité des acides par des particularités qui ont déjà occupé de nombreux chercheurs. Nous rappelons entre autres que la question de son acidité proprement dite a fait l'objet de controverses que l'on peut considérer comme tranchées par Ostwald (10). Cet auteur montre, par des mesures de conductibilité électrique des solutions aqueuses d'acide sulfocyanique, et par leur action saponifiante sur l'acétate de méthyle, qu'il s'agit bien d'un acide pouvant se comparer à l'acide chlorhydrique.

Ces considérations ne jouent, il est vrai, que pour des solutions aqueuses relativement diluées, qui, en tous cas, ne dépassent pas 5 % (11), concentration au-dessus de laquelle certaines transformations de l'acide sulfocyanique lui enlèvent son acidité.

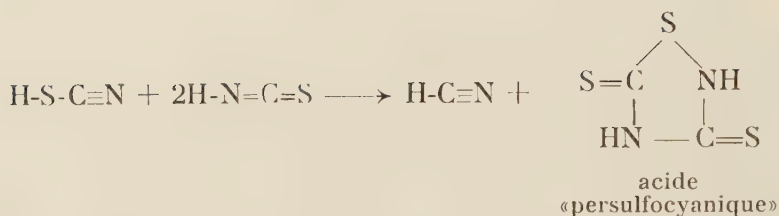
Cette altérabilité caractéristique de l'acide sulfocyanique est, sans aucun doute, à mettre en rapport avec la possibilité de formation du tautomère isosulfocyanique :



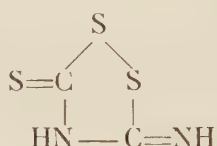
Alors que la forme normale est douée d'un degré de dissociation élevé qui en fait, dans un milieu ionisant, un acide de force comparable à celle d'un hydracide halogéné, le tautomère isosulfocyanique doit ses propriétés particulières au pouvoir d'addition des groupes thiocarbonyle et carbimido.

Nous rappelons que Glütz (12) avait déjà admis, dans le cas de l'acide sulfocyanique aqueux, l'éventualité du changement de l'acide normal en son tautomère, pour expliquer l'altération rapide de la solution et la formation d'acide « persulfocyanique » *) ou acide xanthydrique, découvert par Wöhler (14) :

*) Klason (13) attribue à l'acide « persulfocyanique » de Glütz une forme instable (I) et considère que la formule (II) admise par cet auteur



Pour ce dernier acide, Hantzsch et Wolvekamp (15) proposent la formule suivante:



D'un autre côté, Fleischer (16) et plus tard Klason (17) ont mis en évidence la formation d'un dimère, l'acide disulfocyanique, qu'ils appellent acide dithiocyanique, de formule

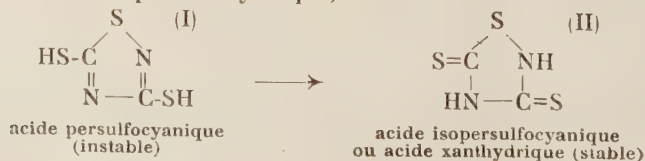


et que Hantzsch et Wolvekamp (15) considèrent comme étant l'acide cyanimido-dithiocarbonique:



A chaud, l'acide sulfocyanique en solution aqueuse subit des transformations encore plus marquées (18). Il se produit

représente l'acide isopersulfocyanique, stable :



de l'oxysulfure de carbone, de l'ammoniac et de l'anhydride carbonique. La présence d'acide minéral favorise cette décomposition (19).

MM. Battegay et Hégazi (20) rapprochent la stabilité relative de l'acide sulfocyanique aqueux, du comportement semblable de cet acide dans les solvants organiques. Ces auteurs montrent que la présence de la forme isosulfocyanique conduit plus ou moins rapidement à une altération de la solution initiale, qui se traduit par la formation d'acide xanthhydrique à la température ordinaire et jusque vers 40°, tandis qu'à partir de 50-60° il se forme presque exclusivement de l'acide cyanimido-dithiocarbonique. Ces derniers auteurs attribuent la différence de comportement au fait qu'une élévation de température, en favorisant la transformation de l'acide sulfocyanique en son tautomère, empêche la décomposition de l'acide normal en soufre et acide cyanhydrique, et supprime, par conséquent, la possibilité de formation d'acide xanthhydrique. Au reste, le fait que dans certains solvants organiques, l'odeur piquante caractéristique de l'acide sulfocyanique, de même que la coloration rouge provoquée par les sels ferriques, disparaissent à chaud, et se retrouvent après refroidissement, confirme l'hypothèse d'un déplacement de l'équilibre vers la droite dans la réaction:



sous l'influence d'une élévation de température.

Il nous a semblé intéressant de rappeler ces quelques données concernant l'acide sulfocyanique, avant d'aborder le sujet principal de notre étude.

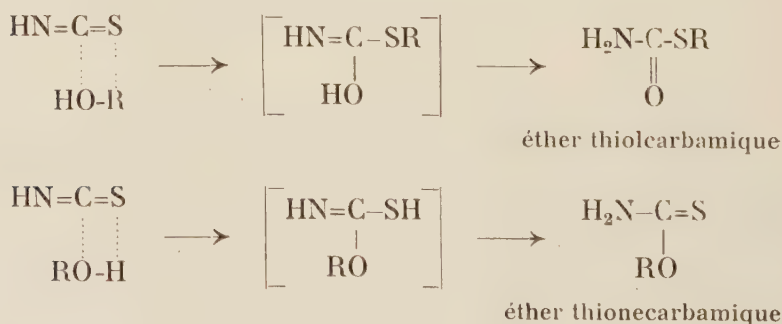
La possibilité que présente l'acide sulfocyanique, de réagir sous sa forme isosulfocyanique est sans aucun doute, comme nous le montrerons par la suite, à l'origine du comportement particulier de cet acide vis-à-vis des alcools en présence d'acide minéral. Nous avons vu que dans ces conditions, l'acide sulfocyanique ne se prête pas à une estérification avec formation de rhodanate d'alcoyle, mais présente plutôt une tendance très marquée à additionner les

éléments de l'alcool pour donner naissance aux éthers thiocarbamiques correspondants, déjà obtenus par Blankenhorn (1). Plus récemment, M. Hégazi (2), en marge d'une étude sur l'action de l'acide sulfocyanique sur la cellulose, a repris les essais de Blankenhorn en leur apportant un certain nombre de modifications dont nous avons utilement tiré parti dans nos propres recherches.

L'acide sulfocyanique est préalablement libéré au sein d'une solution alcoolique anhydre de rhodanate d'ammonium, par addition d'un excès (10 %) d'acide sulfurique monohydrate, l'excédent d'acide minéral faisant office de catalyseur. *)

Lorsque le sulfocyanate d'ammonium est trop peu soluble dans l'alcool, nous engageons une solution éthérée d'acide sulfocyanique, préparée suivant les indications de Klason (22), sur l'alcool additionné du catalyseur. La liqueur de réaction est chauffée au reflux, jusqu'à disparition de l'acide sulfocyanique. Après élimination de l'excès d'alcool, on obtient avec de bons rendements l'éther thiolcarbamique correspondant, à côté de faibles quantités d'éther thioncarbamique et de traces de rhodanate d'alcoyle.

Pour expliquer ces résultats, M. Hégazi admet le mécanisme suivant (23) :



*) En l'absence de catalyseur, la réaction conduit à la formation de dithioallophanates d'alcoyle

R-O-CS-NH-CS-NH_2 ou R-S-CO-NH-CS-NH_2
en quantités prépondérantes, et de proportions plus faibles d'alcoyle-xanthogèneamides : Blankenhorn (1), Hégazi (21).

Il s'agirait donc d'une addition de la molécule d'alcool sur le groupe thiocarbonyle de l'acide isosulfocyanique, addition conduisant à la fois à une alcoyle-S-thiouréthane et à son isomère, la xanthogèneamide.

En fait, nos propres investigations établissent qu'il n'y a pas formation simultanée des deux éthers thiocarbamiques, mais que l'on se trouve en présence de deux réactions successives et bien distinctes.

La première comporte précisément une simple addition d'une molécule d'alcool sur celle de l'acide isosulfocyanique, conduisant à la xanthogèneamide.

La seconde réaction assure la transposition de cette xanthogèneamide en alcoyle-S-thiouréthane, et est conditionnée par l'action combinée d'une élévation de température et de la présence d'un catalyseur approprié.

Lorsqu'on soumet, en effet, le produit de réaction de l'acide sulfocyanique sur un alcool en présence d'acide sulfurique, par exemple, à une distillation sous pression réduite jusqu'à complète élimination de l'excès d'alcool, nous constatons qu'à ce moment-là, une élévation de température provoque subitement une courte et vive effervescence du résidu, accompagnée d'un échauffement, indices manifestes d'une nouvelle réaction. Après refroidissement, le produit se prend en une masse cristalline constituée essentiellement par de l'alcoyle-S-thiouréthane, à côté de petites quantités de xanthogèneamide.

Si, au contraire, l'élimination de l'excès d'alcool est effectuée à une température suffisamment basse pour éviter l'effervescence précitée, on constate qu'après refroidissement, le résidu reste liquide et est constitué par de la xanthogèneamide ne contenant qu'une faible proportion d'alcoyle-S-thiouréthane.

Le phénomène de l'effervescence traduit donc une transformation spontanée et massive de l'éther thionecarbamique primitivement formé, en son isomère thiolcarbamique. Cette transposition, si elle est provoquée sans aucun doute par une élévation de température, n'est pas uniquement fonction de ce dernier facteur. Effectivement, si, en partant d'une

xanthogèneamide pure *), nous la chauffons, soit telle quelle, soit en solution alcoolique ou autre, à pression ordinaire ou en tube scellé, jusqu'à 200°, nous ne pouvons constater dans aucun cas une conversion appréciable en alcoyle-S-thiouréthane.

Dès lors, il paraissait probable qu'outre le facteur température, la deuxième condition qui joue dans la transposition en question est l'acidité du milieu réactionnel, en l'occurrence, la présence de l'excès d'acide sulfurique initialement engagé sur la solution alcoolique d'acide sulfocyanique.

L'expérience a confirmé cette supposition et nous avons montré que la présence d'un catalyseur est indispensable.

Dans une série d'essais, effectués à partir de xanthogèneamide pure, nous avons constaté que sous l'action de l'acide sulfurique, la transformation en alcoyle-S-thiouréthane prend, à une température déterminée, une allure spontanée et exothermique, reproduisant fidèlement le phénomène de l'effervescence dont il était question plus haut. Cette température varie du reste avec la nature de l'alcool mis en œuvre; dans le cas de la méthyle-xanthogèneamide, par exemple, la transformation s'amorce déjà à la température ordinaire, alors que ses homologues requièrent des températures graduellement plus élevées.

Il n'est cependant pas indispensable d'atteindre ces températures: la conversion des xanthogèneamides a lieu déjà à froid, sous l'action du catalyseur. Dans ce cas, il est vrai, elle est bien plus lente et nécessite plusieurs jours, voire plusieurs semaines. De même, la présence d'un solvant comme l'alcool, par exemple, diminue considérablement la vitesse de transformation, ce qui explique les faibles proportions d'alcoyle-S-thiouréthanes formées dans la réaction de l'acide sulfocyanique sur les alcools. A cet égard, cependant, la méthyle-xanthogèneamide se distingue de ses homo-

*) Nous avons préparé de l'éthyle-xanthogèneamide rigoureusement exempt de éthyle-S-thiouréthane d'après la méthode de Debus (24) : en oxydant par le chlore le xanthogénate de potassium, on obtient le dioxysulfocarbonate d'éthyle ou «dixanthogène» $(C_2H_5-O-CS-S)_2$ qui, traité par de l'ammoniac, donne l'éthyle-xanthogèneamide.

logues par une vitesse de transposition beaucoup plus grande, qu'on la maintienne à température ordinaire, ou qu'on la soumette en solution alcoolique à l'action du catalyseur.

Parmi les divers catalyseurs que nous avons essayés, l'acide sulfurique et les sulfates acides permettent d'assurer la conversion avec des rendements presque quantitatifs; les deux acides naphthalène-monosulfoniques, les acides chlorhydrique et borique, sont moins avantageux, et les sels neutres correspondants ne semblent avoir aucune action. Cependant, les sulfates neutres d'alcoyle, tels que le sulfate diméthylque, de même que les sulfates d'alcoyle acides sont à cet égard aussi favorables que l'acide sulfurique.

Ces différentes considérations nous ont permis de mettre au point des modes opératoires conduisant avantageusement et à volonté soit aux éthers thionecarbamiques, soit à leurs isomères thiolcarbamiques, par l'action de l'acide sulfocyanique sur les alcools en présence de catalyseurs (3).

En principe, pour préparer l'éther thionecarbamique, il convient de supprimer l'acidité dans le produit de réaction obtenu après chauffage au reflux de la solution initiale jusqu'à disparition de l'acide sulfocyanique. Ce résultat est obtenu en neutralisant la liqueur, par exemple avec de la craie. On sépare alors une xanthogèneamide ne contenant que des traces d'éther thiolcarbamique.

Lorsque, au contraire, on veut aboutir à l'éther thiolcarbamique, on chauffe le résidu obtenu après élimination de l'excès d'alcool de la solution initiale, de façon à provoquer, grâce à l'acide présent, l'effervescence qui assurera la transformation de la xanthogèneamide en alcoyle-S-thiouréthane.

Les rendements peuvent atteindre facilement 50 % pour la xanthogèneamide, 60 % pour l'alcoyle-S-thiouréthane. Ces rendements sont moins favorables lorsqu'on passe des alcools en C_3 aux termes supérieurs et sont également influencés dans le même sens par l'emploi d'alcools à chaîne ramifiée. Il convient de remarquer qu'au cours du chauffage de la solution alcoolique initiale, on ne peut guère empêcher qu'une partie de l'acide sulfocyanique ne soit perdue

par suite d'une décomposition qui se manifeste par l'apparition d'hydrogène sulfuré, de mercaptans, sulfures et disulfures d'alcoyle, ainsi que par une nouvelle précipitation, après refroidissement, de bisulfate d'ammonium. D'autre part, il y a des pertes inévitables au cours de la distillation de l'excès d'alcool, de la séparation, et de la purification de substances. De plus, il se produit toujours une transformation partielle de la xanthogèneamide en alcoyle-S-thiouréthane. Enfin, comme nous le verrons dans la deuxième partie de notre étude, le catalyseur présent exerce en général une certaine action destructive sur l'éther thiolcarbamique. Ce fait a été mis en évidence au cours de plusieurs essais systématiques où, en concentrant sous pression réduite des solutions alcooliques d'éthers thiolcarbamiques, additionnées ou non d'acide sulfurique, nous avons constaté que ce dernier détruit une partie de l'éther employé.

Outre que la nature de l'alcool mis en œuvre influe sur les rendements, celle du catalyseur joue également un rôle important. Parmi les différents catalyseurs essayés, nous pouvons citer, dans l'ordre croissant au point de vue de l'amélioration du rendement: les acides phthalique, phosphorique, borique, chlorhydrique, les deux acides naphtalène-monosulfoniques, et enfin l'acide sulfurique monohydraté. Ce dernier, employé avec l'alcool éthylique anhydre, nous a donné les meilleurs rendements.

Pour en revenir au mécanisme de la formation des éthers thiolcarbamiques, nos recherches établissent, comme nous le disions plus haut, que les xanthogèneamides sont les seuls produits primaires obtenus par l'action de l'acide sulfocyanique sur les alcools en présence de catalyseurs acides. La réaction se traduit sans aucun doute par une addition des éléments de l'alcool sur la molécule d'acide isosulfocyanique. Cependant, contrairement à l'hypothèse de M. Hégazi (23), nous admettrons que cette addition s'effectue, non pas sur le groupe thiocarbonyle, mais sur le groupe carbimido de l'acide isosulfocyanique, conformément au schéma suivant:



Ce mécanisme est, à notre avis, la fidèle réplique du processus qui permet d'additionner une molécule d'alcool sur les sénévols, en donnant une alcoyle-S-thiouréthane substituée par l'azote (25) :

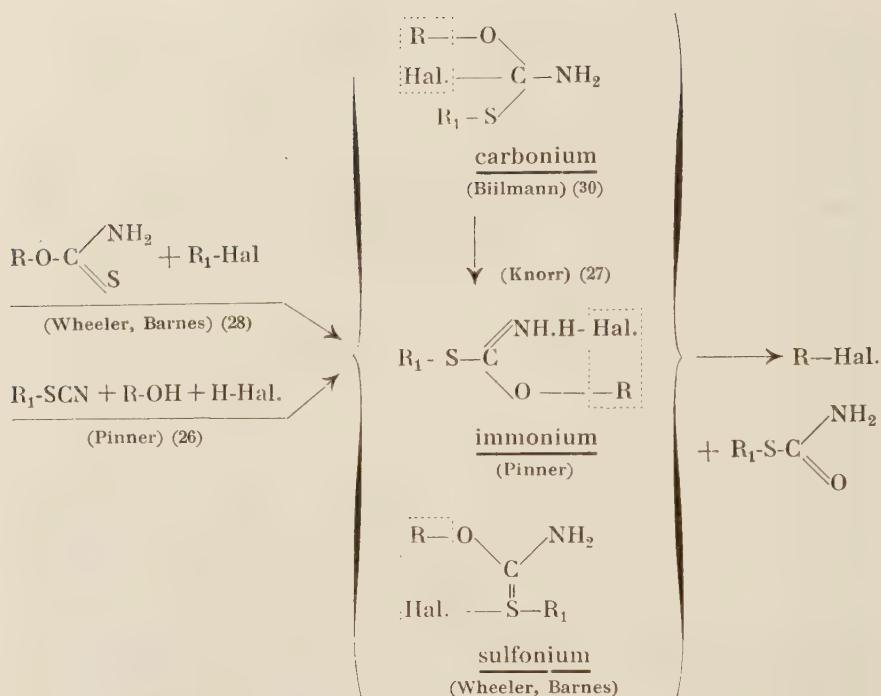


L'hypothèse que l'acide sulfocyanique et l'alcool forment en première phase un rhodanate ne peut, par conséquent, être retenue; nous signalons cette éventualité qui aurait permis, le cas échéant, de supposer que les rhodanates primaires formés fixent, comme l'a montré Pinner (26), une molécule d'eau pour donner, en passant par les iminoesters de Knorr (27), les éthers thiolcarbamiques (Cf. p. 24).

Nous ne doutons pas que les traces de rhodanate d'alcoyle, obtenues dans le produit de réaction brut de l'acide sulfocyanique sur les alcools, ont leur origine dans une réaction de déshydratation de l'éther thiolcarbamique prématurément formé.

Quant au processus de la transposition des xanthogèneamides en alcoyle-S-thiouréthanes sous l'action d'une petite quantité de catalyseur, il peut, à notre avis, être rapproché d'une conversion semblable assurée au moyen d'halogénures d'alcoyle sur ces mêmes xanthogèneamides. Il existe, en principe, deux manières d'opérer, l'une (28) engageant des proportions équimoléculaires d'iodure d'alcoyle, l'autre (29) de faibles quantités, d'ordre catalytique.

Dans le premier cas, Knorr (27) montre la formation intermédiaire d'iminoesters lesquels, conformément au tableau ci-contre, conduisent, par élimination ultérieure d'halogénure d'alcoyle, aux éthers thiolcarbamiques.



Dans le second cas, où une petite quantité seulement d'halogénure d'alcoyle convertit les xanthogèneamides en alcoyle-S-thiouréthanes, cette petite quantité est supposée formée au cours de la conversion qui est provoquée sur certaines xanthogèneamides par l'action de l'acide chlorhydrique.

Le raisonnement par analogie permet précisément d'admettre que dans notre transposition des xanthogèneamides par l'action catalytique de l'acide sulfurique, ce dernier crée intermédiairement du sulfate d'alcoyle qui, logiquement, agirait comme un halogénure d'alcoyle. A l'appui de ce raisonnement, nous rappelons que l'emploi d'une faible quantité d'un sulfate d'alcoyle, comme nous le disions plus haut, (Cf. p. 21) déclenche une allure réactionnelle en tous points semblable à celle de l'acide sulfurique.

Toujours dans le but d'éclaircir d'une manière définitive le mécanisme de cette réaction, nous avons tenté de transformer une xanthogèneamide déterminée R-O-CS-NH_2 , au

moyen d'un alcool $R_1\text{-OH}$, ajouté en proportion équimoléculaire et en présence d'acide sulfurique, en l'alcoyle-S-thiouréthane $R_1\text{-S-CO-NH}_2$. Tous ces efforts sont demeurés jusqu'à présent sans résultats concluants: dans le cas où une transposition s'est produite, elle a donnée naissance à l'alcoyle-S-thiouréthane $R\text{-S-CO-NH}_2$ isomère de la xanthogèneamide engagée dans la réaction.

Notre étude de l'action de l'acide sulfocyanique a porté sur les alcools métylique, éthylique, propylique normal, isopropylique, butylique normal et isobutylique primaire, dont les différents éthers thiocarbamiques ont été identifiés par leurs constantes physiques et leurs propriétés chimiques. Seule, la n-propyle-S-thiouréthane n'avait pas, à notre connaissance, été décrits jusqu'alors.

A l'égard de la préparation de la méthyle-xanthogèneamide, il nous paraît utile de signaler déjà à cet endroit que les précautions spéciales sont nécessaires, étant donné la facilité avec laquelle elle se transpose, même à température ordinaire dans certaines conditions, en méthyle-S-thiouréthane (Cf. p. 20).

Dans un ordre d'idées différent, les essais que nous avons effectués avec l'alcool butylique tertiaire se sont heurtés jusqu'à présent à la difficulté d'une formation prématurée d'isobutylène. Il en est d'ailleurs de même avec le cyclohexanol qui, sous l'influence des réactifs mis en œuvre, fournit du cyclohexène.

Nous mentionnons enfin les essais entrepris avec le triphénylcarbinol lequel, traité par l'acide sulfocyanique en présence d'acide sulfurique, conduit au rhodanate de triphénylméthyle avec d'excellents rendements.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

a) Action de l'acide sulfocyanique sur les alcools

Pour la mise en œuvre de l'acide sulfocyanique, nous utilisons, selon les indications de M. Hégazi, l'un des deux modes opératoires suivants.

a) Lorsque le rhodanate d'ammonium est assez soluble dans l'alcool employé, ce qui est le cas pour les premiers termes de la série aliphatique, nous libérons l'acide sulfocyanique dans ces solutions *) en ajoutant, sous bonne agitation, et en refroidissant avec de la glace, de l'acide sulfurique monohydraté en excès (5 à 10 %) par rapport à la quantité théoriquement nécessaire. Nous filtrons le bisulfate d'ammonium formé et obtenons ainsi une solution alcoolique d'acide sulfocyanique renfermant l'excès d'acide sulfurique, ce dernier faisant office de catalyseur.

Dans les cas où on veut employer un autre catalyseur, la solution alcoolique de rhodanate d'ammonium est traitée par une quantité légèrement insuffisante d'acide sulfurique. La solution obtenue après filtration est exempte d'acide sulfurique.

b) Nous préparons une solution étherée d'acide sulfocyanique d'après la technique préconisée par Klason (22): dans un entonnoir à décantation, nous dissolvons 60 g de sulfocyanure d'ammonium dans 55 cm³ d'eau glacée. Nous ajoutons 100 cm³ d'éther puis, par petites portions, en agitant chaque fois, une quantité d'acide sulfurique à 60 % environ légèrement insuffisante pour libérer tout l'acide sulfocyanique. Après décantation, nous lavons la couche aqueuse avec 30, puis 20 cm³ d'éther. Les trois fractions

*) Il n'est pas indispensable d'avoir une dissolution totale. L'expérience montre que si le rhodanate d'ammonium est finement pulvérisé, la partie qui reste en suspension dans l'alcool réagit également.

étherées, réunies et séchées sur du sulfate de sodium calciné, donnent une solution à environ 200 g d'acide sulfocyanique par litre, qui est engagée sur un alcool additionné d'acide sulfurique. Dans ces conditions, une faible partie seulement de l'acide sulfocyanique est perdue sous forme d'acide xanthydrique. *)

I. Alcool éthylique et acide sulfocyanique

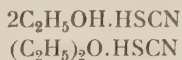
1) Ethers éthyle-thiocarbamiques.

a) *Ethyle-S-thiouréthane*: 100 g de sulfocyanure d'ammonium finement pulvérisé sont ajoutés à 400 cm³ d'alcool absolu. Au sein de ce mélange vigoureusement agité, on introduit lentement 77 à 80 cm³ (soit un excès de 10 % environ) d'acide sulfurique monohydraté, en refroidissant de façon que la température ne dépasse pas 15 à 20°. Le bisulfate d'ammonium formé est essoré et lavé avec 50 cm³ d'alcool absolu, et la solution est chauffée au reflux, au bain-marie, jusqu'à disparition de l'acide sulfocyanique, soit pendant trois heures environ. Le bisulfate éventuellement formé dans la réaction est filtré, puis la solution est distillée sous pression réduite dans un bain d'eau à 50°, pour éliminer l'excédent d'alcool. Après départ de ce dernier, on recueille quelques gouttes de rhodanate d'éthyle et un peu d'éthyle-xanthogèneamide (32):

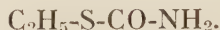


On chauffe alors le bain d'eau jusque vers 75—80°, température à laquelle se produit dans le résidu huileux, constitué essentiellement par de l'éthyle-xanthogèneamide, une

*) En solution alcoolique ou étherée, l'acide sulfocyanique est beaucoup plus stable que dans les autres solvants, Klason (31) attribue cette particularité à l'existence de combinaisons moléculaires d'addition de la forme



courte effervescence qui caractérise la transformation en éthyle-S-thiouréthane (33) :



Le produit de réaction est repris par de l'eau chaude en présence de noir animal et filtré à chaud. L'éthyle-S-thiouréthane cristallise par refroidissement en paillettes blanches brillantes, fondant à 107—108°. Le rendement est de 75 g, soit 55 %.

Cette valeur ne peut être atteinte que si le milieu réactionnel est rigoureusement anhydre. La présence dans la solution initiale de 5 % d'eau fait tomber le rendement à 20 %, et si la teneur en eau atteint 20 %, on n'obtient plus que des traces de produit.

C'est pour cette raison que nous employons un acide sulfurique monohydrate, du sulfocyanure séché sous vide sur du chlorure de calcium, et des alcools anhydres obtenus par distillation sur du calcium métallique ou sur de la chaux vive.

b) Ethyle-xanthogèneamide: Nous partons comme dans le cas précédent d'une solution alcoolique d'acide sulfocyanique, contenant un excès d'acide sulfurique. Après chauffage au reflux jusqu'à disparition de l'acide sulfocyanique, la solution est neutralisée avec du carbonate de calcium en poudre, puis filtrée. Après élimination de l'alcool inaltéré par distillation sous pression réduite, nous reprenons le résidu par de l'eau, qui dissout l'éthylsulfate de calcium formé au cours de la neutralisation, et nous extrayons plusieurs fois à l'éther. La solution éthérée, séchée sur du sulfate de sodium, est distillée. Le résidu huileux sépare par cristallisation dans le mélange glace et sel l'éthyle-xanthogèneamide:



Le produit, obtenu avec un rendement de 60 %, contient de faibles proportions d'éthyle-S-thiouréthane, et des traces d'acide dithiocyanique, qui le colorent en jaune. Le produit pur fond à 41°.

2) *Acide sulfocyanique et alcool étylique à froid.*

Lorsque, dans l'expérience précédente, au lieu de chauffer la solution initiale, on l'abandonne à elle-même à température ordinaire, on constate que la coloration primitivement rouge intense s'éclaircit peu à peu pour devenir jaune orangé à la fin de la réaction, qui nécessite environ 25 jours. On filtre le bisulfate d'ammonium formé au cours de la réaction. On obtient finalement un mélange d'éthyle-xanthogèneamide et d'éthyle-S-thiouréthane dans la proportion de deux à un, avec un rendement total de 45 %.

Cette réaction met en évidence le triple rôle joué par l'acide sulfurique: en premier lieu, il catalyse l'addition d'alcool sur la molécule d'acide isosulfocyanique, qui crée la xanthogèneamide; en second lieu, il favorise la transposition de cette dernière en son isomère; par la suite, il provoque une hydrolyse partielle de l'éthyle-S-thiouréthane formée, d'où l'apparition de bisulfate d'ammonium.

Lorsqu'on opère à chaud, la première de ces trois réactions est nettement la plus rapide, ce qui permet, comme nous l'avons vu dans l'expérience précédente, d'éviter dans une grande mesure les deux autres réactions, c'est-à-dire d'obtenir la xanthogèneamide avec de bons rendements.

3) *Influence du catalyseur.*

Nous rappelons qu'en l'absence de catalyseur, l'acide sulfocyanique conduit avec les alcools à des dithioallophanates d'alcoyle (21).

Lorsque, dans la préparation de l'éthyle-S-thiouréthane, on engage un excès d'acide sulfurique 3 à 4 fois plus grand, le rendement diminue de plus de la moitié. Le grand excès d'acide provoque une conversion prématurée de la xanthogèneamide en éthyle-S-thiouréthane et détruit partiellement cette dernière. Cette destruction conduit, par déshydratation à l'obtention d'une certaine proportion de rhodanate d'éthyle, et, par hydrolyse, à la formation d'une quantité importante de bisulfate d'ammonium.

En ce qui concerne les différents acides que nous avons employés comme catalyseurs, ajoutés dans la proportion moléculaire de 10 % environ par rapport à l'acide sulfocyanique présent, ils nous ont donné les rendements en éthyle-S-thiouréthane suivants:

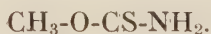
acide sulfurique: 55 %
acides naphthalène-monosulfoniques: 30—35 %
acide chlorhydrique: 30 %
acide borique: 20—25 %
acide orthophosphorique: 15 %
acide phtalique: 10 %

II. Alcool méthylique et acide sulfocyanique

1) *Ethers méthyle-thiocarbamiques.*

Nous préparons une solution d'acide sulfocyanique en ajoutant 77 cm³ d'acide sulfurique monohydraté à un mélange de 100 g de sulfocyanure d'ammonium et de 400 cm³ d'alcool méthylique anhydre. Le bisulfate d'ammonium est filtré et lavé avec 50 cm³ d'alcool méthylique. La solution est chauffée au reflux, au bain-marie, pendant 4 à 5 heures. Selon l'éther que l'on veut obtenir, on utilise l'un des deux procédés suivants:

a) *Méthyle-xanthogèneamide*: La liqueur de réaction, neutralisée avec un excès de craie puis filtrée, est distillée sous pression réduite (20 à 25 mm) dans un bain à 25°. Après départ de l'alcool inaltéré, le résidu, extrait à l'éther, fournit finalement un mélange en parties sensiblement égales des deux éthers thiocarbamiques. Par distillation au bain d'huile, on sépare la méthyle-xanthogèneamide (34):



Elle passe à 95—98° sous 16 mm, et fond à 43°. Le rendement ne dépasse guère 25 %, car au cours du chauffage de la

solution initiale, une partie importante de la xanthogèneamide se transpose prématurément en méthyle-S-thiouréthane (35) :



Celle-ci peut être retirée du résidu par cristallisation dans l'eau.

b) Méthyle-S-thiouréthane : Pour aboutir à la méthyle-S-thiouréthane à partir de la liqueur de réaction, on distille la moitié de l'alcool inaltéré sous pression ordinaire, et le reste sous pression réduite, dans un bain d'eau à 60°. Le résidu, repris avec de l'eau et du noir animal, est filtré à chaud. Par refroidissement, on sépare la méthyle-S-thiouréthane déjà pure, fondant à 107°, avec un rendement de l'ordre de 50 à 55 %.

2) Acide sulfocyanique et alcool méthylique à froid.

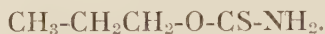
Les résultats sont analogues à ceux observés dans le cas de l'alcool éthylique. Cependant, étant donné la facilité avec laquelle la méthyle-xanthogèneamide se transforme en son isomère, le mélange finalement obtenu ne contient que deux parties de xanthogèneamide pour trois parties de méthyle-S-thiouréthane. La réaction dure trois jours, pendant lesquels la solution dépose environ 20 g de bisulfate d'ammonium. Le rendement total en éthers méthyle-thiocarbamiques est de 45—50 %.

III. Alcool n-Propylique et acide sulfocyanique

Un mélange de 50 g de sulfocyanure d'ammonium finement pulvérisé et de 350 cm³ d'alcool propylique normal anhydre est additionné, à une température ne dépassant pas 20°, de 40 cm³ d'acide sulfurique à 100 %. La solution, débarrassée du bisulfate d'ammonium, est chauffée au reflux,

jusqu'à disparition de l'acide sulfocyanique, soit pendant trois heures. Le bisulfate d'ammonium formé est filtré.

a) *n-propyle-xanthogèneamide*: La liqueur de réaction est neutralisée avec de la craie. Après filtration, on élimine l'alcool inaltéré par distillation sous pression réduite (25—30 mm) dans un bain à 60°. Par épuisement du résidu à l'éther, on sépare la *n-propyle-xanthogèneamide* (36):



Elle se présente sous la forme de cristaux blanc-jaunâtre, fondant à 35°. Le rendement est de 50 %.

b) *n-propyle-S-thiouréthane*: La liqueur de réaction est soumise telle quelle à une distillation sous pression réduite. Après élimination de l'alcool, on chauffe le bain à 80°, température à laquelle se produit l'effervescence, indice de la conversion de la xanthogèneamide en son isomère, la *n-propyle-S-thiouréthane*:



Cette dernière, qui était encore inconnue jusqu'à présent, est obtenue à l'état pur, avec un rendement de 55 %, par cristallisation dans l'eau chaude en présence de noir animal. Le produit se présente comme ses homologues sous forme de paillettes d'un brillant nacré, et fond à 91°.

Analyse: Substance 9,43 mg; N 0,968 cm³ à 21° sous 751 mm;

Substance 0,1299 g; BaSO₄ 0,2537 g;

Trouvé: N 11,78 %; S 26,82 %;

Calculé pour C₄H₈ONS: N 11,76 %; S 26,89 %.

IV. Alcool isopropylique et acide sulfocyanique

En opérant dans les mêmes conditions que pour l'alcool propylique normal, nous obtenons finalement, suivant que la liqueur de réaction est neutralisée ou non:

a) l'isopropyle-xanthogèneamide (37)



fondant à 81° après recristallisation dans l'eau;

b) l'isopropyle-S-thiouréthane (38)



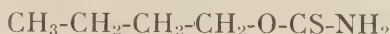
fondant à 125°.

Le rendement dans les deux cas est de 30—35 %.

V. Alcool butylique normal et acide sulfocyanique

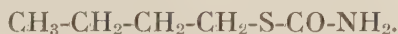
300 cm³ d'alcool butylique normal sont additionnés de 50 g de sulfocyanure d'ammonium puis, à une température inférieure à 20°, nous ajoutons 40 cm³ d'acide sulfurique monohydraté. La solution, chauffée au bain-marie bouillant pendant trois heures, dépose des cristaux de bisulfate d'ammonium (10 à 15 g).

a) *n*-butyle-xanthogèneamide: La liqueur de réaction, neutralisé avec un excès de craie, puis filtrée, est distillée sous pression réduite. Le résidu fournit la *n*-butyle-xanthogèneamide (39):



avec un rendement de 25 %. Après purification, le produit fond à 19°.

b) *n*-butyle-S-thiouréthane: La liqueur de réaction est distillée sous pression réduite, dans un bain d'huile à 80°. Après départ de l'alcool, nous élevons la température du bain de chauffage jusqu'à apparition du phénomène de l'effervescence, qui se produit vers 115°. Le résidu, extrait à l'eau chaude, abandonne par refroidissement des paillettes nacrées fondant à 99°, constituées par de la *n*-butyle-S-thiouréthane (38):



Le rendement est voisin de 30 %.

En engageant une solution étherée d'acide sulfocyanique sur l'alcool butylique normal additionné d'acide sulfurique, on aboutit également aux éthers thiocarbamiques, mais les rendements, dans les deux cas, ne dépassent guère 20 %. La majeure partie de l'acide sulfocyanique est détruite au cours de la réaction. Il se forme notamment de l'acide dithiocyanique, accompagné de bisulfate d'ammonium.

VI. Alcool isobutylique et acide sulfocyanique

L'alcool isobutylique primaire fournit dans les mêmes conditions que l'alcool normal:

a) *l'isobutyle-xanthogèneamide* (40)



fondant à 51°;

b) *l'isobutyle-S-thiouréthane* (41)

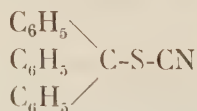


qui, après cristallisation dans l'eau, fond à 102°.

Les rendements atteignent respectivement 15 et 20 %.

VII. Triphénylcarbinol et acide sulfocyanique

30 g de triphénylcarbinol sont dissous dans 50 cm³ de benzène anhydre. Nous ajoutons 0,5 cm³ d'acide sulfurique, puis une solution de 10 g d'acide sulfocyanique dans l'éther anhydre. La liqueur est chauffée au reflux, au bain-marie, pendant trois à quatre heures. Elle dépose, après refroidissement un produit blanc, abondant, souillé par de l'acide dithiocyanique jaune. Ce produit, filtré, est repris par de l'alcool ou du tétrachlorure de carbone, d'où nous séparons finalement du rhodanate de triphénylméthyle (42)



sous forme de prismes blancs, fondant à 137—138°.

Analyse: Substance 0,2186 g; BaSO₄ 0,1715 g;

Trouvé: S 10,75 %.

Calculé pour C₂₀H₁₅NS: S 10,63 %.

Le rendement est de 60 % par rapport à l'acide sulfocyanique, et de 90 %, calculé à partir du triphénylcarbinol.

b) Transposition des xanthogèneamides en alcoyle-S-thiouréthanes

1) *A chaud.*

Dans le but d'étudier l'influence de l'acide sulfurique sur la transformation des xanthogèneamides en leurs isomères, nous avons effectué un certain nombre d'essais sur de l'éthyle-xanthogèneamide rigoureusement exempte d'éthyle-S-thiouréthane préparée d'après la méthode de Debus (24). Nos déterminations ont porté sur le produit tel quel, ou en solution dans l'alcool absolu, le benzène ou le dioxane. Après chauffage sous la pression atmosphérique ou en tube scellé, même pendant plusieurs heures et jusqu'à 200°, nous n'avons observé dans aucun cas une conversion appréciable.

Par contre, si l'on ajoute à la xanthogèneamide 5 à 10 % de son poids d'acide sulfurique concentré, on constate qu'en chauffant le mélange, il se produit vers 70° une courte effervescence. Le résidu, repris par de l'eau, fournit l'éthyle-S-thiouréthane pure, avec des rendements presque quantitatifs.

Dans le but de ménager le produit de réaction, nous diluons au préalable l'acide sulfurique avec un volume double ou triple d'alcool absolu. Le sulfate d'éthyle qui se forme dans ce mélange ne nuit en rien à la conversion. Celle-ci peut, en effet, être réalisée dans les mêmes conditions en remplaçant l'acide sulfurique par le sulfate acide d'éthyle, ou par un sulfate neutre d'alcoyle, le sulfate diméthylique, par exemple.

La température à laquelle se produit l'effervescence précitée s'élève en général, quand on passe d'une xanthogèneamide à l'homologue supérieur, comme le montre le tableau suivant:

$\text{CH}_3\text{-O-C(S)-NH}_2$	$t = 30\text{--}35^\circ$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-}$	$70\text{--}75^\circ$
$n\text{C}_3\text{H}_7\text{-}$	$80\text{--}85^\circ$
$i\text{C}_3\text{H}_7\text{-}$	$80\text{--}90^\circ$
$n\text{C}_4\text{H}_9\text{-}$	$120\text{--}30^\circ$
$i\text{C}_4\text{H}_9\text{-}$	$115\text{--}20^\circ$

2) A froid.

a) *Méthyle-xanthogèneamide*: Si l'on abandonne à température ordinaire la méthyle-xanthogèneamide additionnée de 5—10 % d'acide sulfurique, il se produit peu à peu un échauffement du mélange jusque vers 30° ; à ce moment apparaît l'effervescence qui transforme en quelques secondes le produit en son isomère. Par contre, si l'on maintient dès le début la température à 15° , la transformation totale nécessite trois à six jours.

b) *Ethyle-xanthogèneamide*: 5 g d'éthyle-xanthogèneamide sont additionnés du mélange de $0,5\text{ cm}^3$ d'acide sulfurique concentré et de 1 cm^3 d'alcool absolu. En maintenant la température à 20° , on constate qu'après dix jours, la solution a abandonné environ 2,5 g d'éthyle-S-thiouréthane. Après plusieurs semaines, on peut encore déceler de la xanthogèneamide dans le mélange.

3) En présence d'un alcool.

La présence d'un solvant, même en quantité relativement faible, diminue considérablement la vitesse de la conversion.

C'est ainsi, par exemple, qu'une solution de 10 g d'éthyle-xanthogèneamide dans 20 cm^3 d'alcool absolu renfermant

0,5 cm³ d'acide sulfurique, ne fournit, après deux heures de chauffe dans un bain à 80° puis neutralisation avec de la craie, que des traces d'éthyle-S-thiouréthane.

Si l'on augmente la proportion d'acide sulfurique, il y a bien une transformation partielle, mais la thiouréthane est presque entièrement détruite à mesure qu'elle se forme.

Par ailleurs, nous avons tenté de réaliser la réaction suivante:



Dans ce but, nous avons entrepris une série d'essais sur des mélanges en proportions variables (équimoléculaires, entre autres) d'éthyle-xanthogèneamide et d'alcool méthylique, propylique normal ou isopropylique, et, d'autre part, sur des mélanges de n-propyle-xanthogèneamide et d'alcool méthylique ou éthylique. Les solutions obtenues, additionnées d'acide sulfurique, sont chauffées pendant plusieurs heures, au reflux ou en tube scellé, à 150°.

Cependant, aucun de ces essais n'a donné le résultat escompté: dans les cas où une transposition appréciable s'est produite, il s'est toujours formé l'alcoyle-S-thiouréthane isomère de la xanthogèneamide mise en œuvre.

4) *Influence du catalyseur.*

De même que l'acide sulfurique, d'autres catalyseurs provoquent la transposition des xanthogèneamides, avec des rendements tout aussi avantageux. Ce sont les sulfates acides et, comme nous l'avons vu, les sulfates d'alcoyle. Par contre, les deux acides naphthalène-monosulfoniques, les acides phosphorique, chlorhydrique, borique ou phtalique ne produisent qu'une transformation incomplète, avec des rendements de 50 % pour les premiers, de 20 % pour les derniers. Quant aux sels neutres, ils n'ont, à cet égard, aucune action favorable.

CHAPITRE II

Action de chlorure de thiourée sur les alcools

Dans le chapitre précédent, nous avons exposé qu'en milieu aqueux aussi bien que dans les solvants organiques, l'acide sulfocyanique est susceptible de réagir sous la forme de son tautomère isosulfocyanique. MM. Battegay et Hégazi (43) ont tiré parti de ces solutions en solvants organiques pour préparer le chlorure de thiocarbamyle ou « chlorure de thiourée », qu'ils obtiennent par addition de gaz chlorhydrique sur l'acide sulfocyanique dans l'éther anhydre, synthèse qui, jusqu'alors semblait devoir se heurter à des difficultés pour ainsi dire insurmontables :



Le chlorure de thiourée se présente sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'éther et qui, projetée dans l'eau, subit une scission instantanée en acides chlorhydrique et sulfocyanique. Cette scission facile, qui avait empêché notamment Klason (44) d'accéder au chlorure de thiourée, avait d'autre part incité MM. Battegay et Hégazi à examiner si ce dernier composé ne pouvait pas également répondre à une simple juxtaposition moléculaire des deux constituants. Ils ont donné comme preuve de l'individualité chimique du chlorure de thiourée, assurée uniquement par des valences normales, le résultat de son action sur les alcools,

qui mène exclusivement aux xanthogèneamides. Ils ont également étayé leur conclusion par l'action de chlorure de thiourée sur le phénol, qui donne un mélange de phényle-xanthogèneamide et de p-oxythiobenzamide.

En fait, sans infirmer en aucune manière l'individualité chimique précitée du chlorure de thiourée, la formation de xanthogèneamides à partir de ce dernier ne peut cependant plus constituer une preuve absolue. Nous avons précisé en effet, au premier chapitre, les circonstances dans lesquelles l'acide sulfocyanique lui-même s'unit aux alcools en donnant ces mêmes xanthogèneamides.

Dans le cas de l'alcool méthylique, l'obtention à côté de la xanthogèneamide d'une quantité relativement considérable de méthyle-S-thiouréthane, déjà signalée par MM. Battegay et Hégazi, trouve son explication dans le fait que la conversion de la méthyle-xanthogèneamide en son isomère se produit avec une facilité exceptionnelle (Cf. p. 20). Au cours de la réaction avec le chlorure de thiourée, le faible excès d'alcool initialement engagé, et le chauffage prolongé au reflux de la solution, sont des circonstances favorables à cette conversion. Nous avons du reste constaté que pour les homologues supérieurs aussi, il est pratiquement impossible d'éviter complètement la transposition. Le fait, également mentionné par MM. Battegay et Hégazi, qu'à partir du chlorure de thiourée on obtient en général des xanthogèneamides rigoureusement exemptes de leurs isomères s'explique, à notre avis, comme nous le verrons au premier chapitre de la deuxième partie (Cf. p. 45) par l'action destructive exercée sur les alcoyle-S-thiouréthanes par le carbonate de sodium, au moment de la neutralisation du produit de réaction dilué avec de l'eau.

De même que l'acide sulfocyanique, le chlorure de thiourée présente une réactivité particulière vis-à-vis du triphénylcarbinol. Il conduit à un mélange de rhodanate et de chlorure de triphénylméthyle, ce qui est en accord avec les considérations que nous venons d'exposer.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Préparation du chlorure de thiourée

Le chlorure de thiocarbamyle ou chlorure de thiourée



est obtenu, d'après les indications de M. Hégazi (45) de la façon suivante:

On fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution éthérée anhydre d'acide sulfocyanique. La liqueur, initialement rouge, prend peu à peu une coloration jaune et dépose quelquefois un précipité jaunâtre d'acide xanthydrique que l'on filtre. Dans cette solution, on continue à introduire du gaz chlorhydrique, qui produit un léger échauffement et entraîne une partie de l'éther. On facilite cet entraînement au moyen d'un bain d'eau à 40-45°. Il se forme bientôt un précipité blanc de chlorure de thiourée. Après sept à dix heures de passage du gaz chlorhydrique, on laisse reposer une nuit, puis on chasse l'excès de gaz chlorhydrique au moyen d'un courant d'azote sec (trois à quatre heures). Après filtration et lavage avec un peu d'éther anhydre, on obtient le chlorure de thiourée sous forme de poudre blanche, avec un rendement de 60—70 %.

II. Action du chlorure de thiourée sur les alcools

Reprenant les essais de MM. Battegay et Hégazi (4), nous engageons le chlorure de thiourée (0,1 mol-g) sur un alcool en excès (0,4—0,8 mol-g), et nous chauffons au reflux pendant deux à quatre heures. La liqueur de réaction, diluée

avec 50—60 cm³ d'eau, puis neutralisée avec du carbonate de sodium, est extraite à l'éther. La solution éthérée, séchée sur du sulfate de sodium calciné, puis distillée, fournit l'alcoyle-xanthogèneamide correspondante.

Nos essais confirment dans l'ensemble les résultats obtenus par les auteurs précités, avec les alcools éthylique, isopropylique, butylique normal et isobutylique primaire. L'obtention, dans les trois derniers cas, de xanthogèneamides rigoureusement exemptes d'alcoyle-S-thiouréthanes provient du fait que ces dernières, dont nous avons observé la formation accessoire en petites quantités, sont détruites par le carbonate de sodium utilisé pour neutraliser la liqueur de réaction. On évite en partie cette destruction en remplaçant le carbonate de sodium par du bicarbonate.

L'alcool propylique normal conduit avec le chlorure de thiourée dans les mêmes conditions à la n-propyle-xanthogèneamide.

Alcool méthylique et chlorure de thiourée.

De même que l'acide sulfocyanique, le chlorure de thiourée conduit avec l'alcool méthylique à un mélange des deux éthers isomères. Les résultats dépendent de la température à laquelle on effectue la réaction.

a) *A chaud*: 25 cm³ d'alcool méthylique anhydre, additionnés de 10 g de chlorure de thiourée, sont chauffés au reflux pendant deux à trois heures. La liqueur dépose des cristaux de chlorure d'ammonium (1,5—2g) et un peu d'acide dithiocyanique, que l'on filtre. La solution, reprise avec 50 cm³ d'eau, est neutralisée avec du bicarbonate de sodium, puis extraite à l'éther. La solution éthérée, séchée sur du sulfate de sodium, puis distillée, donne un résidu constitué par un mélange de méthyle-xanthogèneamide et de méthyle-S-thiouréthane dans la proportion approximative de 4 à 1. La première est séparée par distillation sous pression réduite, la seconde, par cristallisation du résidu dans l'eau. Le rendement total est de 60—70 %.

b) *A froid*: La liqueur de réaction initiale, abandonnée pendant deux à quatre jours à température ordinaire, puis traitée comme précédemment, conduit aussi au mélange de méthyle-xanthogèneamide et de méthyle-S-thiouréthane, avec des rendements respectifs de 40—45 % et 15—20 %.

Ces résultats, rapprochés de ceux que donne l'acide sulfo-cyanique avec l'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique, confirme le fait que ce dernier provoque plus facilement que l'acide chlorhydrique la conversion des xanthogèneamides.

Triphénylcarbinol et chlorure de thiourée: 15 g de triphénylcarbinol, dissous dans 40 cm³ de benzène anhydre, sont additionnés de 6 g de chlorure de thiourée. Après chauffage au reflux pendant trois heures, nous filtrons la partie insoluble constituée par du chlorure d'ammonium et de l'acide dithiocyanique. La solution est distillée jusqu'à élimination du benzène et le résidu est repris à chaud par 100 cm³ d'alcool. Par refroidissement, nous séparons un produit blanc qui, recristallisé dans le benzène, fond à 137°. C'est le rhodanate de triphénylméthyle. La solution alcoolique renferme un mélange de rhodanate et de chlorure de triphénylméthyle.

DEUXIÈME PARTIE

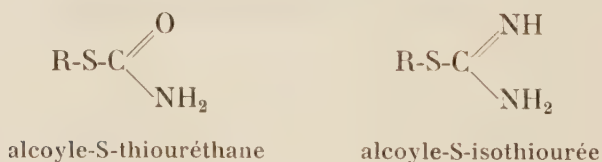
Les éthers thiolcarbamiques

Les éthers thiolcarbamiques ont été préparés par un certain nombre de procédés (46) parmi lesquels celui que nous avons développé au premier chapitre constitue à notre avis une des techniques les plus expéditives, tout en assurant des rendements satisfaisants.

Les différents éthers thiolcarbamiques que nous avons obtenus par ce procédé nous ont donné l'occasion de vérifier les indications de la littérature au sujet de leurs propriétés, en particulier de celle de se dissoudre sans décomposition dans les solvants organiques anhydres.

Nous avons établi par contre que l'eau, où les éthers thiolcarbamiques sont en général peu solubles à froid, provoque une décomposition lente de ces éthers, même à température ordinaire, décomposition qui semble en outre être essentiellement fonction de la concentration des ions hydrogène, soit de la valeur du pH.

A cet égard, on peut rapprocher les alcoyle-S-thiouréthanes des alcoyle-S-isothiourées (6), de structure moléculaire semblable, et montrer un certain parallélisme entre ces deux familles de substances:



En ce qui concerne le comportement des éthers thiolcarbamiques en milieu aqueux, nous n'avons trouvé qu'une indication, celle de Conrad et Salomon (47), au sujet de l'action du nitrate d'argent, du sulfate de cuivre et du chlorure mercurique, qui produisent des précipités blancs. Nous reviendrons plus loin (Cf. p. 46) sur l'action de ces sels de métaux lourds.

CHAPITRE PREMIER

Décomposition hydrolytique des éthers thiolcarbamiques

Comme nous le disions plus haut, les éthers thiolcarbamiques sont peu solubles dans l'eau froide. Ils se dissolvent toutefois assez facilement dans l'eau chaude d'où, en opérant suffisamment vite, ils peuvent être cristallisés sans décomposition notable. Cette technique est, le cas échéant, avantageuse pour procéder à la purification des éthers thiolcarbamiques.

De même que leurs congénères les alcoyle-S-isothiourées, les alcoyle-S-thiouréthanes manifestent en général une sensibilité très marquée, en milieu aqueux, envers les alcalis les plus divers, qu'il s'agisse de craie, de borax, de bicarbonates, de carbonates, et à plus forte raison, d'hydroxydes alcalins. L'action de ces agents se traduit par une décomposition d'autant plus rapide que la température et la concentration en alcali sont plus élevées.

La même sensibilité apparaît du reste déjà dans l'eau distillée, lentement à froid, plus rapidement à chaud. Elle se traduit en principe par une hydrolyse donnant naissance au mercaptan correspondant: *)



*) La sensibilité des éthers thiolcarbamiques en solution aqueuse neutre ou alcaline est analogue à celle présentée dans les mêmes conditions par la phényle-S-thiouréthane préparée par Rivier (48).

Il convient de remarquer que la formation d'ammoniaque, en augmentant la basicité de la solution, accélère encore la décomposition. Ces résultats ont été vérifiés entre autres par des déterminations de pH de solutions aqueuses d'éthyle-S-thiouréthane. La solution initiale, très faiblement acide ($\text{pH} = 4,4$) se décompose lentement et devient légèrement basique ($\text{pH} = 9,3$).

Nous avons tiré parti de cette action hydrolysante pour identifier les deux espèces d'éthers thiocarbamiques, au moyen de plombite de sodium, qui permet de déceler des traces d'alcoyle-S-thiouréthane à côté d'une xanthogèneamide, et réciproquement. Ces dernières, en effet, sont hydrolysées à chaud seulement par les alcalis en régénérant l'alcool qui leur a donné naissance :



Pratiquement, le plombite de sodium donne avec les alcoyle-S-thiouréthanes à froid déjà, et instantanément, un précipité jaune de mercaptide de plomb, qui se redissout à chaud, alors que les xanthogèneamides ne réagissent qu'à température élevée en donnant du sulfure de plomb.

Cette décomposition, d'autre part, peut être mise à profit pour la purification des xanthogèneamides contenant de faibles proportions d'alcoyle-S-thiouréthanes, formées au cours de la réaction de l'acide sulfocyanique avec les alcools : un traitement en milieu aqueux tiède par du carbonate de soude détruit l'impureté et une extraction à l'éther permet d'obtenir les xanthogèneamides exemptes de leurs isomères.

Les chlorures, nitrates et sulfates des métaux lourds (Cf. p. 41), ainsi que les chlorures de zinc et de cadmium provoquent également la décomposition des alcoyle-S-thiouréthanes en milieu aqueux, en donnant naissance en général à un mercaptide insoluble. Toutes les tentatives d'interception d'une formation éventuelle de produits d'addition moléculaire intermédiaires, sont restées jusqu'à présent sans succès.

La sensibilité si marquée des éthers thiolcarbamiques vis-à-vis des alcalis est toutefois fortement atténuée, et disparaît, le cas échéant, pour ainsi dire complètement lorsqu'on substitue au milieu aqueux l'alcool anhydre. Cependant, le carbonate de soude et même la craie conservent, notamment à chaud, un certain pouvoir de destruction.

Quant à l'action des acides aqueux sur les alcoyle-S-thiouréthanes, elle se traduit par un effet nettement stabilisant, en accord avec l'allure correspondante des alcoyle-S-isothiourées. C'est ainsi qu'une solution d'éthyle-S-thiouréthane dans un acide normal peut supporter sans décomposition appréciable un chauffage prolongé au bain-marie bouillant.

En ce qui concerne le mécanisme de la stabilisation des alcoyle-S-thiouréthanes par les acides, nous estimons qu'elle ne peut guère être mise sur le compte d'une salification, comparable à celle que subissent dans les mêmes conditions les alcoyle-S-isothiourées. Nous constatons en effet qu'une quantité d'acide relativement minime et par ce fait insuffisante pour une salification stœchiométrique, produit déjà des solutions stables.

Dans le cas de l'éthyle-S-thiouréthane par exemple, les conditions de stabilisation optimum correspondent à un pH égal à 3,0.

Cette constatation conduit logiquement à ne pratiquer la recristallisation des éthers thiolcarbamiques que dans une eau légèrement acidulée.

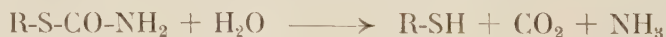
Les acides concentrés provoquent aussi bien en milieu aqueux qu'alcoolique une hydrolyse semblable à celle des alcalis. Cela explique en partie le fait que les rendements en éthers thiocarbamiques ne peuvent dépasser un certain ordre de grandeur (Cf. p. 22) dans l'action de l'acide sulfo-cyanique sur les alcools, en présence d'acide sulfurique, par exemple.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les éthers thiolcarbamiques se dissolvent facilement dans la plupart des solvants organiques courants. Dans l'eau froide, la solubilité est assez faible *) pour les premiers termes de la série aliphatique, et diminue encore quand on passe aux homologues supérieurs. A chaud, par contre, ces substances sont relativement solubles dans l'eau.

I. Action des alcalis

Les hydroxydes alcalins et alcalino-terreux, l'ammoniaque, les sels à réaction alcaline comme le carbonate ou l'acétate de sodium, décomposent les alcoyle-S-thiouréthanes en solution aqueuse, assez rapidement à froid et instantanément à chaud. Il se produit une hydrolyse avec apparition de mercaptan:



Les carbonates de calcium et d'ammonium, ainsi que le bicarbonate de sodium, exercent une action semblable, mais moins rapide. La solution devient légèrement alcaline à la phénolphtaléine, par suite de la formation d'ammoniaque.

II. Action de l'eau

Les alcoyle-S-thiouréthanes subissent déjà dans l'eau pure, très lentement à froid, mais assez rapidement à chaud, une hydrolyse semblable à celle des alcalis.

*) Un litre d'eau à 20° dissout 28-30 g d'éthyle-S-thiouréthane.

Celle-ci se traduit par une augmentation du pH de la solution, ainsi qu'il ressort de nos essais effectués sur des solutions de 0,5 g d'éthyle-S-thiouréthane dans 50 cm³ d'eau distillée. Le tableau N° 1 et le graphique N° 1 montrent, en fonction du temps, h, les variations du pH de ces solutions, maintenues à des températures constantes.

Tableau N° 1

h en heures	pH		
	t=25°	t=70°	t=85°
0	4,4	4,4	4,4
1/2	4,4	4,7	5,2
1	4,6	6,0	6,8
2	4,8	6,7	8,2
4	5,2	6,9	9,0
6	5,6	6,9	9,3
8	6,2	7,1	9,3
24	6,9		
48	7,3		

III. Action des acides

Les acides, ajoutés en faibles proportions aux solutions aqueuses des éthers thiolcarbamiques, leur confèrent une stabilité remarquable. Cependant, l'action prolongée des acides, surtout à chaud, finit par provoquer également une destruction par hydrolyse des éthers en question.

Nous dissolvons par exemple 0,5 g d'éthyle-S-thiouréthane dans 50 cm³ d'eau distillée, acidifiée avec très peu d'acide chlorhydrique (pH = 3,2). Cette solution est maintenue pendant dix heures à la température de 70°. Après refroidissement, nous déterminons le nouveau pH, puis nous plaçons la solution dans un bain à 20°. Le lendemain, nous chauffons encore à 70° pendant dix heures, et ainsi de suite, pendant cinq jours. L'expérience montre que dans l'intervalle des quatorze heures qui s'écoulent entre deux opérations consécutives, le pH reste pour ainsi dire constant. Les résultats de nos déterminations, qui figurent dans le tableau N° 2,

sont représentés par une courbe (graphique N° 2) qui traduit les variations du pH en fonction du temps de chauffe h, exprimé en heures.

Tableau N° 2

h	0	10	15	20	30	40	50
pH	3,2	3,2	4,3	6,8	8,4	8,8	9,2

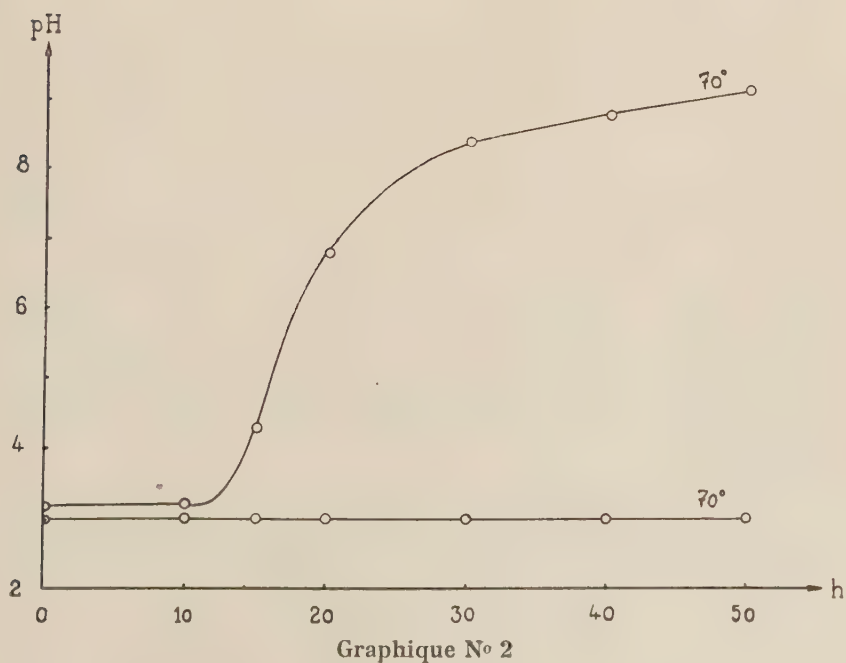
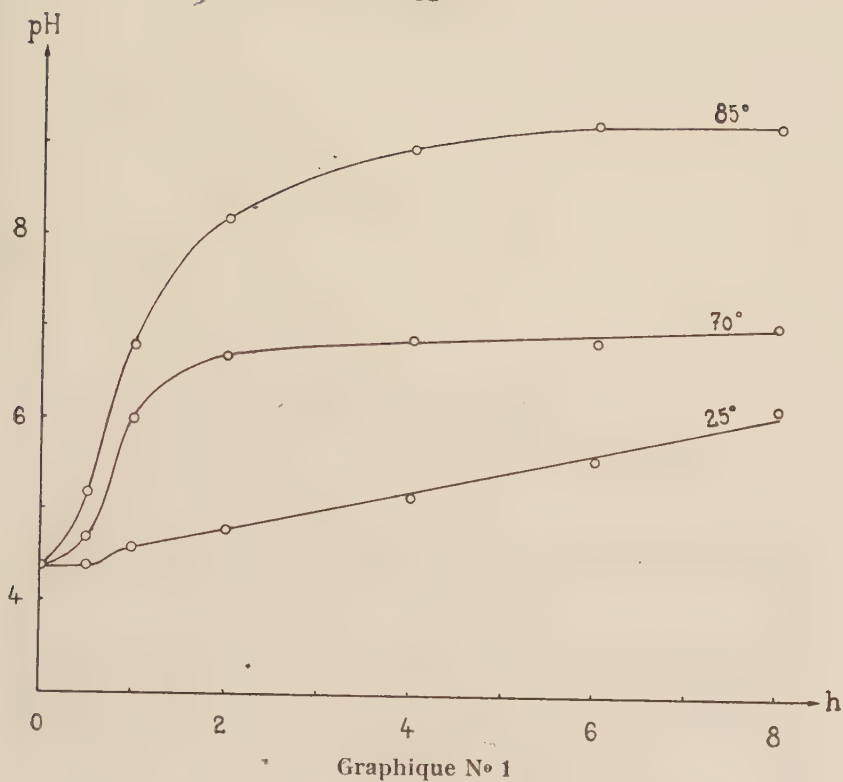
Si le pH initial de la solution est de 3,0, il conserve cette valeur même après 50 heures de chauffe à 70° (graphique N° 2).

L'influence d'une addition d'acide aux solutions aqueuses des alcoyle-S-thiouréthanes est également mise en évidence dans une série d'essais comparatifs effectués de la façon suivante:

Nous opérons sur des solutions de 5 g d'éthyle-S-thiouréthane dans 50 cm³ d'eau. Ces solutions, telles quelles ou additionnées d'un acide concentré, sont portées au bain-marie bouillant pendant des temps h (exprimés en heures) variables. Après refroidissement à 10°, elles déposent p grammes de thiouréthane. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau N° 3.

Tableau N° 3

acide ajouté	h	p
—	5'	3,60
1 cm ³ HCl	5'	3,65
1 cm ³ H ₂ SO ₄	5'	3,65
—	30'	2,15
—	2 h 30'	0,0
1 cm ³ HCl	2 h 30'	3,55
1 cm ³ H ₂ SO ₄	2 h 30'	3,35
3 cm ³ H ₂ SO ₄	2 h 30'	2,30
5 cm ³ H ₂ SO ₄	5 h	traces



CHAPITRE II

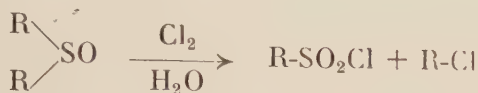
Action des halogènes sur les éthers thiolcarbamiques en milieu aqueux

Nos recherches sur les propriétés des éthers thiolcarbamiques nous ont amené à étudier plus spécialement leur comportement vis-à-vis des halogènes (chlore et brome) en milieu aqueux, et les résultats auxquels nous avons abouti mettent en évidence d'une façon particulièrement frappante la similitude avec l'attitude correspondante des alcoyle-S-isothiourées. Les deux catégories de substances subissent dans ces conditions une oxydation qui mène aux halogénures d'acides alcoylsulfoniques.

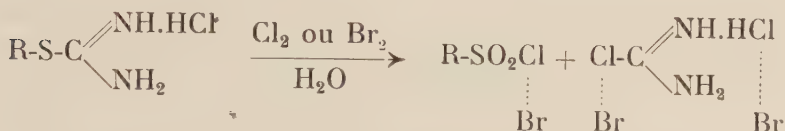
Nous rappelons que les chlorures sont obtenus en général à partir des alcoylsulfonates alcalins, par l'action de dérivés chlorés du phosphore (49). Les sulfonates d'alcoyle eux-mêmes, difficilement accessibles par sulfonation directe des paraffines, sont préparés en partant de dérivés sulfurés tels que mercaptans, sulfures et disulfures d'alcoyle, rhodanates d'alcoyle, que l'on soumet à une oxydation au moyen d'acide nitrique, de permanganate de potassium ou d'hypochlorites, par exemple (50). Le chlore lui-même, en milieu aqueux, a été employé comme agent d'oxydation, notamment dans le cas particulier d'une isothiourée, la diphenyle-NN'-éthyle-S-isothiourée, qui a conduit Rathke (51) à l'acide éthylsulfonique libre:



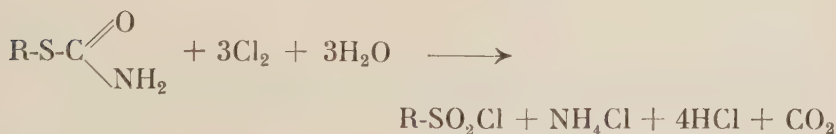
L'eau de chlore a également permis d'atteindre des sulfochlorures, comme le montrent Spring et Winssinger (52), avec des alcoylsulfoxydes:



Plus récemment, Johnson et Sprague (7) généralisent l'obtention des sulfochlorures par l'action du chlore sur les alcoyle-S-isothiourées, après avoir fourni expérimentalement la preuve que les acides sulfoniques obtenus (Rathke) sont les produits d'hydrolyse de ces sulfochlorures. Ces derniers auteurs évitent l'hydrolyse en introduisant le chlore ou le brome à une température voisine de 0° dans la solution aqueuse des sels d'alcoyle-S-isothiourées:



Nos propres expériences, pratiquées sur les alcoyle-S-thiouréthane dans des conditions semblables, permettent de transformer ces substances avec une extrême facilité en halogénures d'acides alcoylsulfoniques:



Bien que les alcoyle-S-thiouréthane conduisent aux mêmes résultats que les alcoyle-S-isothiourées, il convient de remarquer que la plupart de ces dernières nécessitent un mode opératoire souvent peu avantageux. Leur préparation demande quelquefois un chauffage de plusieurs jours, et la transformation en sulfobromures, par exemple, met en œuvre un excès d'halogène de 100 à 150 %. Avec les alcoyle-S-thiouréthane, par contre, l'action du chlore et du brome

est très rapide, et par cela même, elle ne nécessite qu'un très faible excès d'halogène.

Ce mode opératoire a été appliqué aux différents éthers thiolcarbamiques que nous avons préparés. Il permet d'obtenir avec d'excellents rendements les chlorures et bromures d'acides alcoylsulfoniques correspondants, parmi lesquels le n-propyle-sulfobromure était encore inconnu jusqu'à présent.

L'obtention des alcoyle-sulfochlorures au moyen de chlore en milieu aqueux a été généralisée par Douglass et Johnson (53), qui pratiquent cette action sur différents dérivés sulfurés tels que mercaptans, disulfures, thiolesters, thio-sulfates d'alcoyle, thiosulfonates et autres. De notre côté, nous avons appliqué cette technique aux rhodanates d'alcoyle et nous avons mis en évidence la formation des sulfochlorures correspondants, du moins dans le cas des termes méthylé et éthylé.

Par contre, en traitant dans des conditions semblables le rhodanate de triphénylméthyle par le chlore, nous avons obtenu presque exclusivement du triphénylcarbinol.

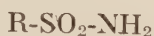
PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Chlorures d'acides alcoylsulfoniques

Une suspension de 0,1 mol-g d'une alcoyle-S-thiouréthane dans 150—200 cm³ d'eau est soumise, sous bonne agitation, et à une température ne dépassant pas 10°, à un courant assez rapide de chlore. Celui-ci est absorbé presque instantanément, et dès qu'un excès se manifeste par une coloration jaune persistante, la transformation en sulfochlorure, qui se dépose sous forme d'une huile blanchâtre, est terminée. Cette huile est extraite à l'éther. La solution étherée, légèrement colorée en jaune par un excès de chlore, est

débarrassée de ce dernier par traitement avec une solution de bisulfite de sodium à 5%. Après lavage à l'eau, la solution est séchée sur du chlorure de calcium, puis distillée. Après départ de l'éther, le résidu est constitué presque exclusivement par le sulfochlorure d'alcoyle, que l'on distille, le cas échéant, sous pression réduite.

Les différents alcoyle-sulfochlorures (7 et 54) obtenus par cette méthode et figurant dans le tableau N° 4, ont été caractérisés entre autres par le point de fusion des sulfamides correspondantes



qu'ils forment avec l'ammoniac en milieu d'éther anhydre.

Tableau N° 4

R-SO ₂ Cl	Point d'Ebullon	Rdt	Sulfamide
CH ₃ -SO ₂ Cl	159-60°/750 mm	70 %	F=90°
C ₂ H ₅ -	171-73°/748	75 %	60°
n-C ₃ H ₇ -	74-75° 12	85 %	52-53°
i-C ₃ H ₇ -	73-74° 19	75 %	60-61°
n-C ₄ H ₉ -	90-92° 15	85 %	45°
i-C ₄ H ₉ -	77-79° 14	80 %	14°

Les rendements sont moins favorables si l'on diminue la proportion d'eau dans la réaction. C'est ainsi qu'en ne prenant que 100 cm³ d'eau pour 1/10 de mol-g de méthyle ou d'éthyle-S-thiouréthane, nous obtenons les sulfochlorures correspondants avec des rendements de 50—55 % seulement

II. Bromures d'acides alcoylsulfoniques

Les sulfobromures d'alcoyle (7) sont obtenus dans les mêmes conditions que les sulfochlorures, en remplaçant le chlore par du brome, ajouté goutte à goutte, en faible excès (3—5 %), et à une température comprise entre 0 et 5°.

C'est ainsi qu'un mélange de 20 g de n-propyle-S-thio-uréthane et de 250—300 cm³ d'eau, additionné de 85 g de brome en l'espace de 25 à 30 minutes, fournit 25 g (rendement: 86 %) de bromure de l'acide n-propylsulfonique:



Ce composé, qui était encore inconnu, se présente sous la forme d'un liquide incolore distillant à 89—90° sous 12 mm et qui donne avec l'ammoniac en milieu d'éther anhydre la n-propyle-sulfamide, fondant à 53°.

Analyse: Substance 0,3079 g; AgBr 0,3083 g;
Trouvé: Br 42,61 %;
Calculé pour C₃H₇O₂SBr: Br 42,75 %.

Nous obtenons par la même voie le méthyle-sulfobromure



qui bout à 72—75° sous 15 mm et l'éthyle-sulfobromure



qui bout à 81—82° sous 17 mm, avec des rendements respectifs de 60 et 70 %.

III. Action du chlore aqueux sur les rhodanates d'alcoyle

Nous traitons des mélanges de 10 g de rhodanates de méthyle ou d'éthyle et de 150—200 cm³ d'eau à une température de 5° par un courant de chlore. Après extraction à l'éther et distillation fractionnée, nous obtenons finalement le méthyle et l'éthyle-sulfochlorure, avec des rendements de 35 % pour le premier, de 40—45 % pour le second.

IV. Action du chlore aqueux sur le rhodanate de triphénylméthyle

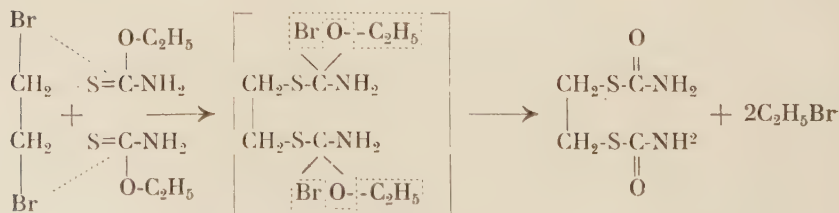
10 g de rhodanate de triphénylméthyle sont dissous dans 50 cm³ de chloroforme. Nous ajoutons 75 cm³ d'eau puis, dans ce mélange vigoureusement agité, et maintenu à la température de 5°, nous faisons passer un courant de chlore jusqu'à persistance de la coloration de ce dernier. La solution chloroformique est décantée, décolorée avec du bisulfite à 5%, lavée à l'eau, puis séchée sur du chlorure de calcium et distillée. Le résidu fournit 7 g de triphénylcarbinol.

CHAPITRE III

Action des halogènes sur l'éthylène-SS'-bisthiouréthane en milieu aqueux

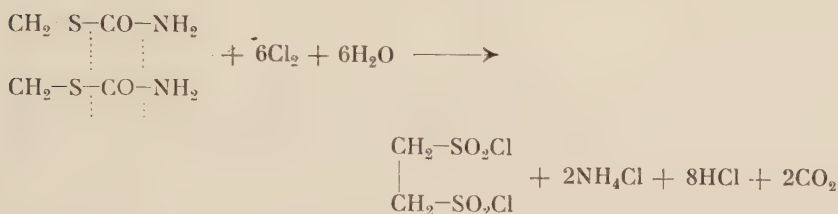
Lorsqu'on essaie d'obtenir des éthers thiocarbamiques en partant d'alcools polyvalents, comme le glycol par exemple, il n'y a qu'une seule fonction alcool qui entre en réaction. A cet égard, nos essais confirment les résultats déjà obtenus par M. Hégazi (8), qui aboutit à l'oxyéthyle-S-thiouréthane en engageant l'acide sulfocyanique en présence d'acide sulfurique sur le glycol, et à l'oxyéthyle-xanthogèneamide par l'action du chlorure de thiourée sur le glycol.

Dans le but d'étudier le comportement des polythiouréthanes envers les halogènes aqueux, nous avons préparé l'éthylène-SS'-bisthiouréthane d'après le procédé de Wheeler et Barnes (9), en transposant l'éthyle-xanthogèneamide au moyen de bromure d'éthylène:



L'éthylène-SS'-bisthiouréthane, traitée en milieu aqueux par le chlore ou le brome, subit une scission en tous points identique à celle des monothiouréthanes et conduit avec une

extrême facilité au dihalogénure de l'acide éthylène-disulfonique correspondant:



En ce qui concerne le dibromure, encore inconnu jusqu'à présent, il est peu stable et cède rapidement du gaz bromhydrique. Il en résulte de l'acide vinylsulfonique qui, par conséquent, se forme plus facilement encore qu'avec le dichlorure (55) correspondant:

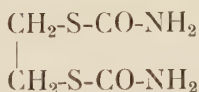


PARTIE EXPERIMENTALE

I. Éthylène-SS'-bisthiouréthane

20 g d'éthyle-xanthogèneamide, additionnés de 22 g de bromure d'éthylène, sont chauffés au bain-marie bouillant pendant trois à quatre heures. La liqueur, d'abord limpide, se trouble après un quart d'heure et dépose bientôt un abondant précipité blanc. Quand la réaction est terminée, nous ajoutons 60 cm³ d'alcool à 96 % et chauffons au reflux pendant quelques minutes. Après refroidissement, nous filtrons

la fraction insoluble, constituée par de l'éthylène-SS'-bisthiouréthane



déjà préparée par Wheeler et Barnes (9).

Ce produit est obtenu avec un rendement de 35 %, sous forme d'une poudre blanche qui fond à 231—32° en se décomposant.

La solution alcoolique renferme de l'éthyle-S-thiouréthane, formée accessoirement dans la réaction.

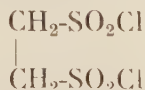
Analyse: Substance 9, 88 mg; N 1,355 cm³ à 20° sous 749 mm;

Trouvé: N 15,76 %;

Calculé pour C₄H₈O₂N₂S₂ N 15,55 %.

II. Dichlorure de l'acide éthylène-disulfonique

La suspension de 5 g d'éthylène-SS'-bisthiouréthane finement pulvérisée dans 250 cm³ d'eau, est soumise, sous bonne agitation, et à une température ne dépassant pas 5°, à un courant de chlore jusqu'à persistance de la coloration. Après filtration et lavage à l'eau glacée, on recueille du disulfochlorure



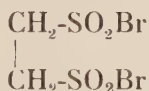
sous la forme d'une poudre blanche microcristalline. Recristallisé dans l'éther anhydre, le produit forme de fines aiguilles fondant à 92°. Le rendement est de 70 %.

Analyse: Une prise de la substance est hydrolysée par chauffage au bain-marie pendant trois heures dans 500 cm³ d'eau distillée additionnée de un gramme de potasse caustique. La solution est acidifiée par de l'acide nitrique et traitée par le nitrate d'argent:

Analyse: Substance 0,2127 g AgCl 0,2670 g;
 Trouvé: Cl 31,06 %;
 Calculé pour $C_2H_4O_4S_2Cl_2$ Cl 31,25 %.

III. Dibromure de l'acide éthylène-disulfonique

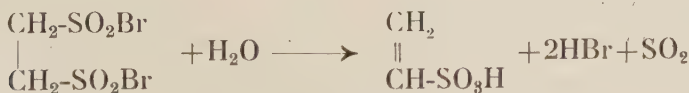
Nous opérons comme dans le cas précédent, en traitant par un faible excès de brome une suspension de 5 g d'éthylène-SS'-bisthiouréthane dans 250 cm³ d'eau. Nous obtenons, avec un rendement de 80 %, le dibromure de l'acide éthylène-disulfonique



qui était encore inconnu jusqu'à présent.

Analyse: Substance 0,1758 g; AgBr 0,2082 g;
 Trouvé: Br 50,39 %;
 Calculé pour $C_2H_4O_4S_2Br_2$ Br 50,58 %.

La substance se présente sous forme d'une poudre blanchâtre, qui fond à 92—93° en se décomposant. Très peu stable, elle dégage à l'air des fumées d'acide bromhydrique. Dans l'eau, elle se transforme rapidement en acide vinylsulfonique.



CONCLUSIONS

Contrairement à l'estérification à laquelle se prêtent en général les acides dans le traitement avec les alcools en présence de catalyseurs, l'acide sulfocyanique ne donne, ni tel quel, ni à l'état de son tautomère, un rhodanate d'alcoyle ou un sénévol.

L'acide sulfocyanique ne conduit, dans ces conditions, qu'à des éthers thiocarbamiques. Blankenhorn a, en effet, obtenu les éthers thiocarbamiques sous forme d'un mélange d'éther thionecarbamique $R-O-CS-NH_2$, ou xanthogèneamide, et d'éther thiolcarbamique $R-S-CO-NH_2$, ou alcoyle-S-thiouréthane.

Les traces de rhodanate d'alcoyle formées, le cas échéant, accessoirement, ont leur origine dans une réaction parasite où l'éther thiolcarbamique se déshydrate.

Ces éthers ne sont toutefois pas formés simultanément, comme on l'admettait jusqu'à présent, mais successivement.

L'acide sulfocyanique et l'alcool forment en première phase la xanthogèneamide:

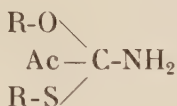


laquelle peut être isolée, en prenant opportunément la précaution de neutraliser la liqueur de réaction.

C'est la xanthogèneamide primairement formée qui, sous l'influence d'acide, subit, à une température convenable, une transposition intramoléculaire en son isomère, l'alcoyle-S-thiouréthane:



En raisonnant par analogie avec la conversion de l'allyle-N α -carboxybenzhydryle-O-thiouréthane en allyle-N α -carboxybenzhydryle-S thiouréthane, nous admettons la formation intermédiaire d'un composé d'addition de la forme:



La transformation des xanthogèneamides en alcoyle-S-thiouréthanes peut d'ailleurs être pratiquée également sur n'importe quelle xanthogèneamide isolée.

L'action de l'acide sulfocyanique sur les alcools méthylique, éthylique, propylique normal, isopropylique, butylique normal et isobutylique primaire nous permet d'obtenir à volonté soit l'un, soit l'autre des deux éthers thiocarbamiques correspondants.

Les mêmes alcools fournissent avec le chlorure de thiourée Cl-CS-NH_2 les xanthogèneamides. Il n'est donc pas exclu que dans l'action sur les alcools le chlorure de thiourée se dissocie préalablement en acides sulfocyaniques et chlorhydrique.

L'acide sulfocyanique de même que le chlorure de thiourée donnent avec le triphénylcarbinol le rhodanate de triphénylméthyle.

*
**

Les éthers thiolcarbamiques subissent, sous l'influence de l'eau, notamment lorsque celle-ci est alcalinisée, une scission hydrolytique en mercaptan, anhydride carbonique et ammoniac:

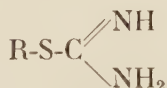


Cette décomposition est mise en évidence entre autres par les variations du pH des solutions aqueuses d'éthers thiolcarbamiques.

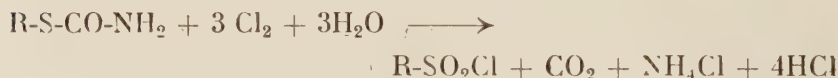
D'autre part, en raison de cette hydrolyse, le plombite de sodium permet de déceler et de différencier rapidement les deux espèces d'éthers isomères.

L'action des acides aqueux se traduit par un effet stabilisant sur les alcoyle-S-thiouréthane.

Ces propriétés permettent de rapprocher le comportement des éthers thiolcarbamiques de celui des alcoyle-S-isothiourées, de structure semblable :

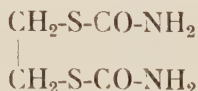


Le parallélisme entre ces deux familles de substances trouve une illustration frappante dans l'action des halogènes (chlore et brome) en milieu aqueux, pour lesquels la scission précitée s'accompagne d'une oxydation qui donne naissance à des halogénures d'acides alcoyle-sulfoniques :

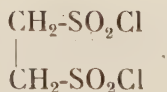


Nous obtenons ainsi le chlorure et le bromure des acides méthyle, éthyle et n-propyle-sulfoniques, ainsi que le chlorure des acides i-propyle, n-butyle et i-butyle-sulfoniques.

Par ailleurs, ce mode opératoire peut être étendu aux polythiouréthane. Appliqué, par exemple, à l'éthylène-SS'-bisthiouréthane



il conduit au dichlorure et au dibromure de l'acide éthylène-disulfonique :



BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. Blankenhorn. — *J. f. prakt. Chem.*, 1877, (2), t. 16, p. 358.
- (2) E. Hégazi. — *Thèse*, Paris 1933.
- (3) M. Battegay et R. Krebs. — *C. R.*, 1938, t. 206, p. 919.
- (4) M. Battegay et E. Hégazi. — *Helv. Chim. A.*, 1933, t. 16, p. 1005-07.
E. Hégazi. — *Thèse*, Paris 1933, p. 87-104.
- (5) M. Battegay et R. Krebs. — *C. R.*, 1938, t. 206, p. 1262.
- (6) Beilsteins Handbuch, 1921, 4^{me} éd., t. 3, p. 192-93 ; 1929, 5^{me} éd., t. 3, p. 77-78.
- (7) Treat B. Johnson et James M. Sprague. — *J. am. chem. Soc.*, 1936, t. 58, p. 1348-52 ; 1937, t. 59, p. 1837-40 et 2439.
- (8) E. Hégazi. — *Thèse*, Paris 1933, p. 55-56, 79-80, 85 et 104.
- (9) Henry L. Wheeler et Bayard Barnes. — *Am. chem. Journ.*, 1899, t. 22, p. 141-51; réf.: *J. chem. Soc. London*, 1899, Abstracts I, p. 798.
- (10) W. Ostwald. — *J. f. prakt. Chem.*, 1885, (2), t. 32, p. 308.
- (11) O. Hermes. — *J. f. prakt. Chem.*, 1866, t. 97, p. 465.
P. Klason. — *J. f. prakt. Chem.*, 1887, (2), t. 35, p. 405.
U. Rück et H. Steinmetz. — *Zeit. anorg. Chem.*, 1912, t. 77, p. 84.
- (12) L. Glütz. — *Ber.*, 1870, t. 3, p. 345-46.
- (13) P. Klason. — *J. f. prakt. Chem.*, 1887, (2), t. 35, p. 406; 1887, (2), t. 36, p. 57-58; 1888, (2), t. 38, p. 368, 372.
- (14) F. Wöhler. — *Gilbert's Ann.*, 1821, t. 69, p. 271.
- (15) A. Hantzsch et M. Wolvekamp. — *Lieb. Ann.*, 1904, t. 331, p. 268-72.
- (16) A. Fleischer. — *Lieb. Ann.*, 1875, t. 179, p. 204.
- (17) P. Klason. — *J. f. prakt. Chem.*, 1888, (2), t. 38, p. 368.
- (18) H. Moissan. — *Traité Chim. Min.*, 1905, t. II, p. 347.
- (19) C. Völckel. — *Lieb. Ann.*, 1842, t. 43, p. 81-84.

- (20) M. Battegay et E. Hégazi. — *Helv. Chim. A.*, 1933, t. 16, p. 1002.
- (21) E. Hégazi. — *Thèse*, Paris 1933, p. 53-62.
- (22) P. Klason. — *J. f. prakt. Chem.*, 1887, (2), t. 35, p. 400.
- (23) E. Hégazi. — *Thèse*, Paris 1933, p. 65.
- (24) H. Debus. — *Lieb. Ann.*, 1849, t. 72, p. 8; 1852, t. 82, p. 261.
- (25) A. W. Hofmann. — *Ber.*, 1869, t. 2, p. 117.
W. R. Orndorff et F. A. Richmond. — *Am. chem. Journ.*, 1899, t. 22, p. 458-72; réf.: *Chem. Zentralblatt*, 1900 I, p. 289-90.
A. Bettschart et A. Bistrzycki. — *Helv. Chim. A.*, 1919, t. 2, p. 126-29.
- (26) A. Pinner. — *Ber.*, 1881, t. 14, p. 1083.
- (27) A. Knorr. — *Ber.*, 1916, t. 49, p. 1735-40; 1917, t. 50, p. 767.
- (28) Henry L. Wheeler et Bayard Barnes. — *Am. chem. Journ.*, 1899, t. 22, p. 141-51; réf.: *Bull. Soc. Chim.*, 1899, (3), t. 22, p. 979.
Henry L. Wheeler et Treat B. Johnson. — *Am. chem. Journ.*, 1900, t. 24, p. 189-221; réf.: *Bull. Soc. Chim.*, 1900, (3), t. 24, p. 964-70.
Henry L. Wheeler et Guy K. Dustin. — *Am. chem. Journ.*, 1900, t. 24, p. 424-44; réf.: *Bull. Soc. Chim.*, 1901, (3), t. 26, p. 390-95.
- (29) A. Bettschart et A. Bistrzycki. — *Helv. Chim. A.*, 1919, t. 2, p. 118-32.
- (30) E. Billmann. — *Lieb. Ann.*, 1909, t. 364, p. 317.
- (31) P. Klason. — *J. f. prakt. Chem.*, 1887, (2), t. 35, p. 410.
- (32) Beilsteins Handbuch, 1921, 4^{me} éd., t. 3, p. 137; 1929, 5^{me} éd., t. 3, p. 63.
E. Hégazi. — *Thèse*, Paris 1933, p. 73-74, et 102.
- (33) Beilsteins Handbuch, 1921, 4^{me} éd., t. 3, p. 138; 1929, 5^{me} éd., t. 3, p. 64.
E. Hégazi. — *Thèse*, Paris 1933, p. 80-82.
- (34) Beilsteins Handbuch, 1921, 4^{me} éd., t. 3, p. 137.
E. Hégazi. — *Thèse*, Paris 1933, p. 70-71, et 101.
- (35) Beilsteins Handbuch, 1921, 4^{me} éd., t. 3, p. 137; 1929, 5^{me} éd., t. 3, p. 63.
E. Hégazi. — *Thèse*, Paris 1933, p. 71, 83, et 101.
- (36) M. Delépine et P. Schving. — *Bull. Soc. Chim.*, 1910, (4), t. 7, p. 902.
Bror Holmberg. — *Chem. Zentralblatt*, 1930 I, p. 1925-26.
- (37) E. Hégazi. — *Thèse*, Paris 1933, p. 77.
- (38) E. Hégazi. — *Thèse*, Paris 1933, p. 84.

- (39) E. Hégazi. — *Thèse*, Paris 1933, p. 78-79.
- (40) Beilsteins Handbuch, 1921, 4^{me} éd., t. 3, p. 139.
Bror Holmberg. — *Chem. Zentralblatt*, 1930 I, p. 1925-26.
E. Hégazi. — *Thèse*, Paris 1933, p. 104.
- (41) Beilsteins Handbuch, 1921, 4^{me} éd., t. 3, p. 139; 1929, 5^{me} éd., t. 3, p. 64.
- (42) Beilsteins Handbuch, 1923, 4^{me} éd., t. 6, p. 721.
A. Hantzsch et A. Burawoy. — *Ber.*, 1930, t. 63, p. 1184.
- (43) M. Battegay et E. Hégazi. — *Helv. Chim. A.*, 1933, t. 16, p. 999.
- (44) P. Klason. — *J. f. prakt. Chem.*, 1887, (2), t. 36, p. 57.
- (45) E. Hégazi. — *Thèse*, Paris 1933, p. 89-90.
- (46) Beilsteins Handbuch, 1921, 4^{me} éd., t. 3, p. 137-40; 1929, 5^{me} éd., t. 3, p. 63-64.
- (47) Conrad et Salomon. — *J. f. prakt. Chem.*, 1874, (2), t. 10, p. 32.
- (48) H. Rivier. — *Bull. Soc. Chim.*, 1907, (4), t. 1, p. 736.
- (49) Beilsteins Handbuch, 1922, 4^{me} éd., t. 4, p. 5-9.
- (50) Beilsteins Handbuch, 1922, 4^{me} éd., t. 4, p. 4-9; 1929, 5^{me} éd., t. 4, p. 308.
- (51) B. Rathke. — *Ber.*, 1881, t. 14, p. 1778-79.
- (52) W. Spring et C. Winssinger. — *Ber.*, 1882, t. 15, p. 447; *Bull. Soc. Chim.*, 1888, (2), t. 49, p. 72.
- (53) Irwin B. Douglass et Treat B. Johnson. — *J. am. chem. Soc.*, 1938, t. 60, p. 1486.
- (54) Beilsteins Handbuch, 1922, 4^{me} éd., t. 4, p. 5-8; 1929, 5^{me} éd., t. 4, p. 308-09.
- (55) Beilsteins Handbuch, 1922, 4^{me} éd., t. 4, p. 11-12.
-

TABLE DES MATIERES

Introduction	9
------------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

Les éthers thiocarbamiques	13
--------------------------------------	----

Chapitre I. — L'acide sulfocyanique. Son action sur les alcools en présence de catalysateurs	14
Partie expérimentale	26

Chapitre II. — Action du chlorure de thiourée sur les alcools . .	38
Partie expérimentale	40

DEUXIÈME PARTIE

Les éthers thiolcarbamiques	43
---------------------------------------	----

Chapitre I. — Décomposition hydrolytique des éthers thiolcarba- miques	45
Partie expérimentale	48

Chapitre II. — Action des halogènes sur les éthers thiolcarbamiques en milieux aqueux	52
Partie expérimentale	54

Chapitre III. — Action des halogènes sur l'éthylène-SS'-bisthiou- réthane en milieux aqueux	58
Partie expérimentale	59

Conclusions	62
-----------------------	----

DEUXIÈME THESE

Propositions données par la Faculté

Nitrures métalliques
Fixation de l'azote atmosphérique

Vu et approuvé :

Paris, le 12 janvier 1939

Le Doyen
de la Faculté des Sciences
Ch. MAURAIN

Vu
et permis d'imprimer :

Le Recteur
de l'Académie de Paris
G. ROUSSY

